ГЛАВА III

Адсорбционна кинетика на йонни ПАВ след големи начални отклонения от равновесие.

Ефект от повърхностната еластичност.

Публикувано в: *Langmuir* **16** (2000) 2942–2956.

Анотация: В тази глава сме си поставили за цел да дадем теоретично описание на релаксацията на повърхностното напрежение в разтвори на йонни ПАВ, за концентрации под СМС (критична концентрация на мицелообразуване). Отчели сме ефектите от прибавянето на неамфифилен електролит и свързването на противойони. Разгледали сме големи начални отклонения от равновесие, които сме дефинирали като създаване на нова поръхност: няма адсорбиран ПАВ и двоен електричен слой в началния момент. След това сме описали процеса на релаксация на разтвора на ПАВ и неговата повърхност, без последващи смущения. Електродифузионните уравнения, на които се подчинява адсорбционната кинетика, са нелинейни и не е възможно да бъде намерено общо аналитично решение на задачата в случая на големи начални отклонения. За да линеризираме задачата, сме търсили асимптотично решение при големи времена. Получените от нас теоретични изрази показват, че релаксационните времена в случаите на големи и малки начални смущения имат близки стойности. Въз основа на това, сме разглеждали релаксационното време като общо кинетично свойство на адсорбционния монослой. Разработеният от нас теоретичен модел предсказва също така и наклона на експерименталната зависимост на динамичното повърхностно напрежение от времето на степен –0.5. Това прави теорията приложима за интерпретация на експериментални данни. Теоретичните изрази обхващат и повърхностната (гибсовата) еластичност, чиято дефиниция за адсорбционни монослоеве е обсъдена подробно. За случаите на такива слоеве, гибсовата еластичност нараства силно с увеличаване на концентрацията на електролит. Накрая сме проверили точността на полученото от нас асимптотично решение, като сме го сравнили с точното числено решение на задачата и сме получили много добро съгласие.

1.Увод

Характерното време за адсорбция на ПАВ върху течни повърхности е важен параметър за стабилизираните с ПАВ динамични системи, като пени и емулсии. Например, разтворите на ПАВ с бърза адсорбционна кинетика проявяват по-висока пенливост [1,2]. Съдърланд [3] е извел израз описващ релаксацията на повърхностното напрежение на адсорбционен монослой, при малки отклонения от равновесие, за случая на адсорбция на нейонно ПАВ:

$$\frac{\sigma(t)-\sigma^{(\mathrm{e})}}{\sigma(0)-\sigma^{(\mathrm{e})}}=\frac{\Gamma_1(t)-\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}{\Gamma_1(0)-\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}=\exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right)\mathrm{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_1}}\right) \tag{1.1}$$

където t е времето;

$$\tau_1\equiv\frac{1}{D_1}\left(\frac{\partial\Gamma_1}{\partial c_1}\right)^2 \tag{1.2}$$

е характерното релаксационно време, σ е повърхностното напрежение, c_1, Γ_1 и D_1 са съответно концентрацията, адсорбцията и дифузионният коефициент на разглежданото ПАВ. Индекс “(e)” означава стойностите на величини характеризиращи равновестното състояние на адсорбционния слой. Функцията erfc(x) е комплементарната функция на грешките [4–6]. Нейното асимптотично развитие при $x \gg 1$ позволява ур. 1.1 да бъде записано във вида:

$$\frac{\sigma(t)-\sigma^{(\mathrm{e})}}{\sigma(0)-\sigma^{(\mathrm{e})}}=\frac{\Gamma_1(t)-\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}{\Gamma_1(0)-\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}=\sqrt{\frac{\tau_1}{\pi t}}+O\left(t^{-3/2}\right) \qquad (t\gg\tau_1) \tag{1.3}$$

Една от честите употреби на ур. 1.3 е за проверка на това дали адсрбционния процес се извършва под дифузионен контрол. В хода на проверката, експерименталните данни за динамичното повърхностно напрежение $\sigma(t)$ се нанасят като функция на $1/\sqrt{t}$, след което се обработват с линейна регресия и се проверява дали данните лягат на права линия при големите времена. Отрезът на правата върху ординатната ос дава стойността на равновесното повърхностно напрежение, $\sigma^{(\mathrm{e})}$ [1,7].

В експеримента често се срещат случаи на големи начални отклонения от равновесие. В този случай няма аналитичен израз за динамичното повърхностно напрежение като ур. 1.1, тъй като изотермите, от които би следвало да бъде изведен изразът, с изключение на тази на Хенри, са нелинейни. Поради тази особеност, пресмятането на стойностите на $\sigma(t)$ се извършва или чрез числено решаване на нелинейната задача, или чрез използването на приближения подход на фон Карман [10,11]. Освен това, би могъл да се намери асимптотичен израз за повърхностното напрежение при големи времена ($t \to \infty$). Хансен [12] е получил израз за подповърхностната концентрация на нейонно ПАВ, $c_{1s}(t)$, при $t \to \infty$:

$$c_1^{(e)} - c(t)_{1s} = \left(\Gamma_1^{(e)} - \Gamma_1(0)\right)\sqrt{\frac{1}{\pi D_1 t}} \qquad (t \to \infty) \qquad (1.4)$$

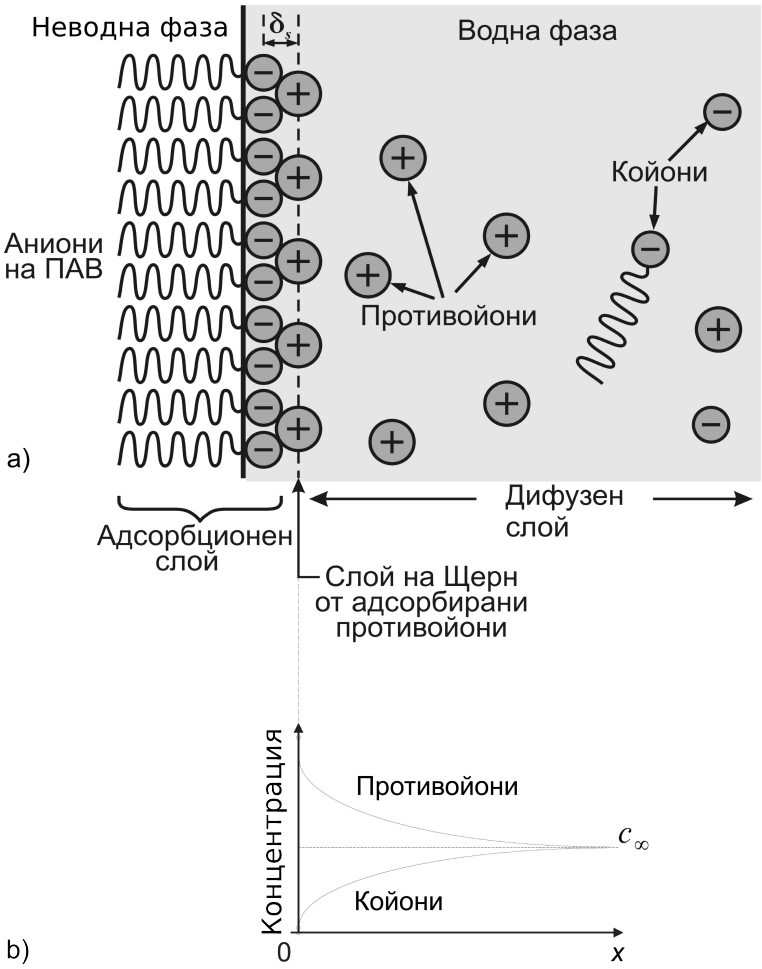
Уравнение 1.4 е било използвано и обобщавано от много автори [13–17], а валидността му е проверена и потвърдена от Филипов [18]. Чрез заместване на ур. 1.4 в израза за адсорбционната изотерма на Гибс и последващо интегриране, се получава израз за дълговременната асимптотика на повърхностното напрежение на *нейонни ПАВ* след *големи* начални смущения:

$$\sigma(t) - \sigma^{(e)} = \left(\Gamma_1^{(e)}\right)^2 \frac{kT}{c_1^{(e)}} \sqrt{\frac{1}{\pi D_1 t}} \qquad (t \to \infty) \qquad (1.5)$$

в който T е абсолютната температура, k е константата на Болцман; в началния момент $\Gamma_1(0) = 0$.

В случая на йонни ПАВ, наличието на дифузен двоен електричен слой съществено влияе на термодинамиката и кинетиката на адсорбция. Процесът на адсорбция е придружен от прогресивно нарастване на плътността на повърхностния заряд и електричния потенциал. Зареденатa повърхност отблъсква приждащите молекули на ПАВ, което причинява забавяне на адсорбционния процес [19]. Теоретичното изучаване на динамиката на адсорбция се сблъсква с трудности при решаването на нелинейна система от частни диференциални уравнения, която описва електродифузионния процес. Квазиравновесният модел разработен

от Духин и съавтори [20–23], използва опростяващото допускане, че характерното дифузионно време е много по-голямо от времето за образуване на двоен електричен слой. В разултат на това електродифузионния процес се моделира като процес извършващ се под действието на смесен бариерно-дифузионен контрол. Подобно допускане е използвано от Борванкар и Васан [24]. Решението на задачата за случая на малки периодични смущения на повърхността, като това наблюдавано при метода на осцилиращата капка [25,26], е получено от Бонфилон и Ланжвен [27]; резултатите са били прилагани за интерпретиране на данни получени посредством метода с надлъжни вълни за изучване на адсорбционни слоеве на йонно ПАВ. Маклеод и Радке [28] решиха числено електродифузионната задача, без



Фигура 1. Схематично представяне на двойния електричен слой в близост до адсорбционния монослой на йонен ПАВ. (a) Дифузният слой съдържа свободни йони, извършващи брауново движение, докато слоят на Щерн е съставен от адсорбирани (неподвижни противойони). (b) Близо до заредената повърхност има увеличена концентрация на противойони и намалена на котони; тяхната концентрация в обема е равна на c_∞.

използване на допускания за квазиравновесен процес. Подобни числени решения дават строго и пълно описание на адсорбционния процес, но получаването им е бавно и трудоемко, особено ако се прилагат за обработка на експериментални данни.

Друг важен ефект, който прави задачата по-сложна, е адсорбцията на противойоните върху противоположно заредените функционални групи в адсорбционния слой, виж Фиг. 1. Адсорбираните противойони в слоя на Щерн [29,30] силно влияят върху кинетиката на адсорбция, като могат да неутрализират до 70–90% от повърхностния заряд [31–34]. Добавянето на неамфифилен електролит в разтвора (напр NaCl) увеличава запълването на стоя на Щерн [34]. С други думи, в системата има два адсорбиращи се компонента: йони на ПАВ и противойони. Абсорбцията на противойоните може да се опише с изотермата на Щерн [29,34–37]. Повишаването на подповърхностната концентрация на противойоните, c_{2s}, води до линейно нарастване на адсорбционния параметър K (вж. ур. 6.4 и 7.1 в тази глава) [34,38].

В [39] задачата за кинетиката на адсорбция на йонни ПАВ е поставена в пълната ѝ сложност, включително с отчитане на еволюцията на двойния адсорбционен слой с времето и влиянието на добавен електролит върху свързването на противойоните. Аналитично решение е получено единствено за *малки* отклонения от равновесие, при големи времена по скалата на процеса на адсорбция. С негова помощ е получено обобщение за уравнения 1.2 и 1.3.

Целта ни в настоящата глава е да доразвием теорията за случая на големи начални смущения и да получим обобщение на формулата на Хансен, ур. 1.5, за случая на йонни ПАВ. Под големи отклонения от равновесие в изложението, ще разбираме такива отклонения, при които се създава “нова” повърхност: няма адсорбция на ПАВ и двоен електричен слой в момента на формирането ѝ. След нейното създаване, повърхността се оставя да релаксира без последващи смущения.

Тази глава има следната структура. В раздел 2 е направено кратко описание на термодинамичните и кинетични основи на процеса. Отделено е внимание на резултатите за малки отклонения от равновесие от [39], който са сравнени с резултатите за големи

отклонения, получени тук. В раздел 3 е представено намереното асимптотичното решение на електродифузионнта задача за големи времена ($t \to \infty$). Асимптотичните изрази за адсорбцията, повърхностното напрежение и гибсовата еластичност, E_G, са получени в раздели 4 и 5. В шестия раздел е изследван проблема за коректната дефиницията на E_G при адсорбционни монослоеве за случая на разтворими ПАВ. Последният раздел съдържа илюстративни числени резултати за експериментални системи, а също така и числена проверка на получените уравнения в сравнение с решението на Маклеод и Радке [28]. Някои математически доказателства и изводи са представени в Приложения А и В.

2. Равновесно състояние и основни кинетични уравнения

2.1. Термодинамични основи

Разглеждаме течна повърхност, която има електричен заряд поради адсорбцията на повърхностно активни йони върху нея. Заредената повърхност отблъсква койоните, който са еднакви по заряд с адсробираните йони, но привлича противойоните, които имат противоположен заряд, Фиг. 1. Това води до образуването на двоен електричен слой (ДЕС), т.е. изменение на концентрациите на йоните в околност на заредената повърхност [40]. Конвенционалният модел на двойния електричен слой води началото си от работите на Гуи [41], Чапман [42] и Щерн [29]. Съгласно разработения от тях модел, ДЕС се състои от две части: (i) адсорбционен слой и (ii) дифузен слой. Адсорбционният слой включва йони на ПАВ, които са неподвижни (адсорбирани) на фазовата граница, каквито са и свързаните противойони в слоя на Щерн, виж Фиг. 1. Дифузният слой съдържа свободни (несвързани) йони във водната фаза, извършващи брауново движение, но повлияни от електричното поле на заряденатa повърхност. Границата, която отделя адсорбционния слой от дифузния, се нарича *"равнина на Гуи"* (равнината $x = 0$ на Фиг. 1). Тя може да бъде използвана като гибсова разделителна повърхност между две съседни фази [24]. Електричният потенциал варира по протежение на ДЕС, $\psi = \psi(x)$, като граничните му стойности са

$$\psi(x=0)=\psi_s \qquad \psi(x\to\infty)=0 \tag{2.1}$$

В състояние на равновесие подповърхностната концентрация на йоните е свързана с концентрацията в обема, $c_{i\infty}$, чрез закона на Болцман [40–43]:

$$c_{i\,\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})} \equiv c_i^{(\mathrm{e})}(x=0) = c_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e\, \psi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{kT}\right) \tag{2.2}$$

$i = 1, 2, 3,\ldots,N$. Тук e е зарядът на електрона, а z_i е зарядът на i-тия йон. От друга страна, адсорбционното уравнение на Гибс може да бъде записано във вида [24,34,44–46]:

$$d\,\sigma = -kT \sum_{i=1}^{N} \tilde{\Gamma}_i\, d \ln c_{i\infty} \qquad (T = \mathrm{const}) \tag{2.3}$$

Уравнения 2.2 и 2.3 са строги в термини на активности, а не в термините на концентрации, както са записани по-горе. Въпреки това в настоящата работа ще работим в термини на концентрации, което е възможно при йонни сили под 0.1 M [24,34,47]. В ур. 2.3 $\tilde{\Gamma}_i$ означава повърхностния излишък на i-тия компонент спрямо хомогенен разтвор. За повърхностно активните йони, $\tilde{\Gamma}_i$ е пълната адсорбция – адитивна велична, която може да се представи като сума от приносите на адсорбционния (адсорбирани йони на ПАВ и противойни в слоя на Щерн) и дифузния слоеве (Фиг. 1), съответно означени с Γ_i и Λ_i и имащи дефиниционни уравнения [34,44–46]:

$$\Gamma_i \equiv \tilde{\Gamma}_i - \Lambda_i \qquad \Lambda_i \equiv \int_0^{\infty} \left[c_i(x) - c_{i\infty}\right] d\,x \tag{2.4}$$

С използване на теорията на ДЕС и ур. 2.4, би могло да се докаже, че адсорбционното уравнение на Гибс, ур. 2.3, може да бъде записано в следната еквивалентна форма [34]

$$d\,\sigma_{\mathrm{a}} = -kT \sum_{i=1}^{N} \Gamma_i\, d \ln c_{i\,\mathrm{s}} \qquad (T = \mathrm{const}) \tag{2.5}$$

в която $\sigma_{\mathrm{a}} = \sigma - \sigma_{\mathrm{d}}$ е приносът на адсорбционния слой в повърхностното напрежение, а σ_{d} е съответният принос на дифузния слой [34,44]:

$$\sigma_{\mathrm{d}} = -\frac{\epsilon}{4\pi}\int_0^{\infty}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 dx \tag{2.6}$$

ϵ е диелектричната проницаемост на водната фаза. Тук и навсякъде в дисертацията уравненията са записани в системата CGSE, която е по-удобна за теоретични изчисления. Преходът към SI става с формалната замяна $\epsilon \rightarrow 4\pi\epsilon\epsilon_0$. Подинтегралната функция в ур. 2.6 отчита анизотропията на електричния тензор на напреженията на Максуел, чиито принос в повърхностното напрежение се описава с формулата на Бакер [48,44,34]. Сравнението на уравнения 2.3 и 2.5 показва, че уравнението на Гибс може да се запише както в термини на σ, $\tilde{\Gamma}_i$ и $c_{i\infty}$, така и в термини на σ_{a}, Γ_i и $c_{i\mathrm{s}}$. В [34] е доказано, че за квазистатичен процес двата записа на адсорбционното уравнение на Гибс са еквивалентни. При динамичното разглеждане по-долу ще приемем, че съществува равновесие между повърхността и подповърхността, което означава, че процеса на адсорбция се извършва под електродифузионен контрол. В този случай може да се използва ур. 2.5 в термини на σ_{a}, Γ_i и $c_{i\mathrm{s}}$ и израза за повърхностното напрежение да бъде записан като:

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{a}} + \sigma_{\mathrm{d}} \tag{2.7}$$

В уравнение 2.7 σ_{d} е интегрален принос от подвижните йони в дифузния слой, докато членът σ_{a} е принос от адсорбираните молекули ПАВ и свързаните към тях противойони, виж уравнения 5.1 и 5.3.

2.2. Равновесно състояние

В този раздел разглеждаме система съставена от разтвор на йонно ПАВ, представляващо симетричен *z:z* електролит, в присъствие на добавен неамфифилен *z:z* електролит (напр. SDS и NaCl). Ще приемем, че противойоните получени при разтварянето на ПАВ и добавения електролит са идентични, напрмер разтвор на натриев додецилсулфат (SDS) с добавен NaCl. С $c_{1\infty}$, $c_{2\infty}$ и $c_{3\infty}$ ще бъдат означавани съответно обемните концентрации на йоните на ПАВ (1), противойоните (2) и койоните (3). Конкретно за системата SDS+NaCl, това са концентрациите на йоните DS^-(1), Na^+(2) и Cl^-(3). От

изискването за електронеутралност на разтвора следва, че:

$$c_{2\infty}=c_{1\infty}+c_{3\infty} \tag{2.8}$$

За очакване е в щерновия слой да няма свързване на койони от добавения неамфифилен електролит (напр. Cl^-), от което следва, че:

$$\Gamma_3=0 \tag{2.9}$$

Зарядът на адсорбираните йони на ПАВ (DS^-) има същия знак като този на койоните (Cl^-), което води до отбслъскването на последните от повърхността [34]. От друга страна $\Lambda_3\neq 0$: интегралът в ур. 2.4 дава отрицателна стойност за Λ_3 (виж Фиг. 1). Следователно ако се отчете ур. 2.9 се получава, че $\tilde{\Gamma}_3=\Lambda_3\leq 0$. Разликата между стойностите на адсорбцията на йоните на ПАВ и противойоните, определя повърхностната плътност на заряда, $\rho_s=ez\left(\Gamma_1-\Gamma_2\right)$, която при равновесие е свързана с повърхностния потенциал чрез формулата на Гуи [41,30,34] :

$$\Gamma_1^{(e)}-\Gamma_2^{(e)}=\frac{4\,c_{2\infty}}{\kappa}\sinh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{2}\right) \tag{2.10}$$

в която с $\phi_s^{(e)}$ е означен безразмерния повърхностен потенциал, а κ е дебаевият параметър:

$$\phi_s^{(e)}\equiv\frac{ze\,\psi_s^{(e)}}{kT} \qquad \kappa^2\equiv\frac{8\pi z^2 e^2 c_{2\infty}}{\epsilon\, kT} \qquad z\equiv z_1=-z_2=z_3 \tag{2.11}$$

Разпределението на Болцман за йоните в ДЕС може да бъде записано във вида

$$c_i^{(e)}(x)=c_{i\infty}\exp\left[(-1)^i\phi^{(e)}(x)\right] \qquad \phi^{(e)}\equiv\frac{ze\,\psi_e}{kT} \tag{2.12}$$

(i = 1,2,3). Следва да се отбележи, че $\phi^{(e)}$ и $\phi_s^{(e)}$ са дефинирани по такъв начин, че техните стойности да бъдат винаги положителни, независимо от знака на заряда на йоните. Решението на уравнението на Поасон-Болцман описва разпределението на равновесния

безразмерен електричен потенциал $\phi^{(e)}(x)$ в ДЕС [40]:

$$\tanh\left(\frac{\phi^{(e)}}{4}\right)=\tanh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{4}\right)\exp(-\kappa x) \tag{2.13}$$

2.3. Кинетика на адсорбцията: Основни уравнения

Адсорбцията на йоните на ПАВ на повърхността създава повърхностен заряд, който нараства в хода на адсорбционния процес. Зареденатa повърхност отблъсква новопристигащите йони на ПАВ, но привлича противойоните, като някои от тях се свързват към йонизираните глави на ПАВ, намалявайки по този начин повърхностната плътност на заряда и благоприятствайки адсорбцията на нови йони на ПАВ. Преносът на *i*-тия тип йони със заряд $z_i(=\pm 1,\pm 2,...)$ и дифузионен коефициент D_i, под действие на електричен потенциал ψ, се описва чрез система от електродифузионни уравнения: [1,17,28]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}=D_i\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}+\frac{z_i e}{kT}c_i\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) \qquad (x>0,\ t>0) \qquad (i=1,2,3) \tag{2.14}$$

В нея индексите $i = 1, 2$ и 3 означават съответно йоните на ПАВ (1), противойоните (2) и койоните (3); c_i е обемната концетрация на *i*-тия йон, която зависи от времето *t* и разстоянието до повърхността *x*. Вторият член в скобите на ур. 2.14 се нарича “електромиграционен”. Той отчита влиянието на електричното поле върху процеса на дифузия. Електричният потенциал ψ е свързан с обемната плътност на заряда чрез уравнението на Поасон:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}=-\frac{4\pi e}{\epsilon}\left[z_1c_1+z_2c_2+z_3c_3\right] \tag{2.15}$$

Повърхностният масов баланс изразява нарастването на адсорбцията поради притока на йони към повърхността, дължащ се на електродифузионния поток [1,17,28]:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt}=D_i\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}+\frac{z_i e}{kT}c_i\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) \qquad (x=0,\ t>0) \tag{2.16}$$

$i = 1, 2$. Тази система има само две уравнения поради това, че съгласно постановката на задачата, в разглежданата система има адсорбция само на два компонента: йони на ПАВ и противойони (койоните не се адсорбират: $\Gamma_3 = 0$). Притокът на йони към повърхността расте с нарастването на градиента на концентрацията, $|\vec{\nabla} c_1|$, но намалява с повишаването на градиента на електричното поле, $|\vec{\nabla} \psi|$. Двата ефекта се компенсират взаимно, но със слаб превес на ефкета от $|\vec{\nabla} c_1|$ (в противен случай не би имало адсробция). За противойоните тенденцията е в обратна посока, с доминиращ ефект на $|\vec{\nabla} \psi|$. В допълнение към това, от условието за електронеутралност следва:

$$\int_0^\infty \left(z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3 \right) d\,x + z_1 \Gamma_1 + z_2 \Gamma_2 = 0 \tag{2.17}$$

Граничните условия в обема на разтвора (при $x \to \infty$) са:

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

Разликата между разглежданията в [39] и в настоящата глава са различните начални условия: тук разглеждаме големи отклонения от равновесие, докато в [39] – малки отклонения. Както бе отбелязано в началото, една от нашите цели е да сравним двата случая.

2.4. Малки начални отклонения от равновесие

Съгласно [39] началните условия на задачата при $t = 0$ са:

$$c_i(x, 0) = \begin{cases} c_{i\mathrm{s}}^{(0)} & \text{при } x = 0, \\ c_i^{(\mathrm{e})}(x) & \text{при } x > 0; \end{cases} \qquad (i = 1,2,3) \tag{2.19a}$$

$$\left(c_{i\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})} - c_{i\mathrm{s}}^{(0)} \right) \ll c_{i\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})} \tag{2.19b}$$

където $c_1^{(\mathrm{e})} = c_1^{(\mathrm{e})}(x)$ зависи от координатата x поради образуването на ДЕС; виж уравнения 2.12 и 2.13; $c_{i\mathrm{s}}^{(0)}$ е началната концентрация на i-тия тип йони в подповърхностния слой и има

различна стойност от съответната равновесна концентрация, $c_{i\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}$, поради началното смущение на повърхността. При *малки* отклонения от равновесие, $\Delta c_{i\mathrm{s}} \ll c_{i\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}$ и отклонението на адсорбцията от равновесната й стойност може да бъде представено като прекъснат ред:

$$\Delta \Gamma_i \equiv \Gamma_i(t) - \Gamma_i^{(\mathrm{e})} \approx \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial c_{1\mathrm{s}}}\right)^{(\mathrm{e})} \Delta c_{1\mathrm{s}}(t) + \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial c_{2\mathrm{s}}}\right)^{(\mathrm{e})} \Delta c_{2\mathrm{s}}(t) \qquad (i = 1, 2) \qquad (2.20)$$

Както обикновено, с долен индекс “s” се отбелязват подповърхностните стойности на величините, а с горен индекс “e” - равновесните. Съгласно бележките по-горе, аналитичният резултат за дълговременната асимптотика на адсорбцията и повърхностното напрежение е получен в [39] без опростяване на физичния модел. Дълговременната асимптотика на релаксацията на адсорбцията при малки отклонения от равновесие, получена въз основа на ур. 2.14–2.20 има вида:

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

където релаксационното време на адсорбцията τ_i се дефинира като [39]:

$$\tau_i = \frac{1}{\kappa^2}\left(g_{i1} G_1(1) + \frac{2q}{p} g_{i2} + g\, G_2(1)\right)^2 \qquad \text{(малки отклонения)} \qquad (2.22)$$

$i = 1, 2$, а означенията в ур. 2.22 са както следва:

$$g \equiv g_{11} g_{22} - g_{12} g_{21} \qquad g_{ji} \equiv \kappa \left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial c_{i\mathrm{s}}}\right)^{(\mathrm{e})} \qquad (i,j = 1,2) \qquad (2.23)$$

$$p \equiv 1 + \zeta^2 + \left(g_{11} - g_{22}\right) \eta \zeta^2 + \frac{\left(g_{22} - g_{12}\right)}{\zeta} \qquad (2.24)$$

$$h \equiv \sqrt{\left(\frac{1-\eta}{D_1} + \frac{\eta}{D_3}\right)} \qquad q \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{\eta}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \frac{1-\eta}{D_3}\right)} \qquad (2.25)$$

$$\zeta = \exp\left(-\frac{\phi_s^{(e)}}{2}\right) \qquad \eta \equiv \frac{c_{1\infty}}{c_{2\infty}} \tag{2.26}$$

$$G_1(\lambda) \equiv \left[2\eta\lambda q + (1-\eta)(1+\zeta^2)h\right]\frac{\zeta^2}{p} \qquad G_2(\lambda) \equiv \left[2\eta\lambda q + (1-\eta)h\right]\frac{\zeta}{p} \tag{2.27}$$

Таблица 1. Изрази за гибсовата еластичност при различни типове изотерми.

Тип на адсорбционната изотерма	**Израз за E_G**
Хенри	$E_G = kT\,\Gamma_1$
Фройндлих	$E_G = kT\,\frac{\Gamma_1}{m}$
Лангмюр	$E_G = kT\,\Gamma_1 \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1}$
Фолмер	$E_G = kT\,\Gamma_1 \frac{\Gamma_\infty^2}{\left(\Gamma_\infty - \Gamma_1\right)^2}$
Фрумкин	$E_G = kT\,\Gamma_1 \left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT}\right)$
ван дер Ваалс	$E_G = kT\,\Gamma_1 \left[\frac{\Gamma_\infty^2}{\left(\Gamma_\infty - \Gamma_1\right)^2} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT}\right]$

η изразява частта на йоните на ПАВ спрямо пълната йонна сила на разтвора, виж ур. 2.8; λ е безразмерен параметър, чиято стойност е 1 в ур. 2.22. Представените по-горе алгебрични уравнения позволяват пресмятането на релаксационните времена на адсробцията на йони на ПАВ и противойони, съответно τ_1 и τ_2, с използване на ур. 2.22. За намирането на точни изрази за коефициентите g_{ij} се използва изотермата на Щерн за противойоните:

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}=\frac{K_{\mathrm{St}}c_{2\mathrm{s}}}{1+K_{\mathrm{St}}c_{2\mathrm{s}}} \tag{2.28}$$

където K_{St} е константа на Щерн, виж [39] за детайли. С нейна помощ се получават изразите [39]:

$$g_{21}=\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}g_{11} \qquad g_{12}=\frac{\Gamma_2 c_{1\mathrm{s}}}{\Gamma_1 c_{2\mathrm{s}}}g_{11} \tag{2.29}$$

$$g_{22}=\frac{\Gamma_2^2 c_{1\mathrm{s}}}{\Gamma_1^2 c_{2\mathrm{s}}}g_{11}+\frac{\kappa\Gamma_2^2}{K_{\mathrm{St}}\Gamma_1 c_{2\mathrm{s}}^2} \tag{2.30}$$

$$g_{11}=\frac{\kappa\Gamma_1}{c_{1\mathrm{s}}J_{\Gamma_1}} \qquad J_{\Gamma_1}\equiv\frac{E_{\mathrm{G}}}{kT\Gamma_1} \tag{2.31}$$

В ур. 2.31 $E_{\mathrm{G}}=-\Gamma_1\left(\partial\sigma/\partial\Gamma_1\right)_T$ е гибсовата еластичност. Аналитични изрази за E_{G}, съответстващи на различни адсорбционни изотерми, са показани в Таблица 1; Γ_∞, m и β са константи (за детайли виж Табл.1 в [17]). Резултататът за дълговременната асимптотика на релаксацията на повърхностното напрежение (при малки отклонения от равновесие) е:

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

където характеристичното релаксационно време се определя от израза (виж Приложение B)

$$\sqrt{\tau_\sigma}=(1+w)\sqrt{\tau_1}-w\sqrt{\tau_2}-\frac{2qw}{\kappa}\tanh\left(\frac{\phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{4}\right) \qquad \text{(малки отклонения)} \tag{2.33}$$

$$w\equiv\frac{2}{J_{\Gamma_1}}\tanh\left(\frac{\phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{2}\right) \tag{2.34}$$

$\phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}$ е равновесната стойност на безразмерния повърхностен потенциал (виж ур. 2.11), а релаксационните времена τ_1 *и* τ_2 са пресметнати по ур 2.22. Трябва да се отбележи, че за нейонни ПАВ стойността на релаксационното време е една и съща за адсорбцията и

повърхностното напрежение ($\phi_s^{(e)}=0$, $\tau_\sigma=\tau_1$), докато за йонни ПАВ обикновено имаме $\tau_\sigma>\tau_1>\tau_2$. В последния случай разликата (понякога на порядък), се дължи на наличието на ДЕС. Повишаването на обемната концентрация на добавен електролит подтиска ДЕС и намалява разликата в стойностите на τ_σ, τ_1 и τ_2, виж раздел 7 на тази глава за подробности.

Експериментът показва, че при големи времена $\sigma(t)-\sigma^{(e)}\propto 1/\sqrt{t}$ и е без значение дали началните отклонения от равновесие са големи или малки [7,49–51]. Една от целите по-долу е извеждането на аналитични изрази за релаксационните времена τ_1, τ_2 и τ_σ в случая на *големи* начални отклонения от равновесие; ще проверим доколко те се различават от изразите представени с ур. 2.22 и 2.33, получени за *малки* начални отклонения от равновесие.

3. Големи отклонения от равновесие

3.1. Формулиране на задачата

Задачата за големи отклонения от равновесие се отнася за система, в която е създадена *нова* (без адсорбиране на ПАВ) повърхност на разтвор на йонно ПАВ. Пример за процес, при който става създаване на нова повърхност, е наливането на разтвор на ПАВ в клетка за измерване на повърхностно напрежение. В началния момент повърхността може да се разглежда като свободна от адсорбирани йони на ПАВ. Поради липсата на адсорбция отсъства двоен електричен слой (ДЕС) и няма повърхностен електричен потенциал. Липсата на повърхностен електричен потенциал води до хомогенно разпределение на йоните в обема и следователно при $t = 0$, са в сила следните начални условия:

$$c_i(x,0)\equiv c_{i\infty} \qquad \Gamma_i(0)=0 \qquad \psi(x,0)\equiv 0 \tag{3.1}$$

($i = 1,2,3$). Тези условия са коренно различни от тези при малки отклонения от равновесие, ур. 2.19а. Причината е, че задачата в [39] е дефинирана така, че смущенията се налагат върху равновесен адсорбционен слой, което предполага наличен ДЕС в началото на процеса и по тази причина $c_i(x,0)=c_i^{(e)}(x)$ за $x>0$ и $t = 0$, виж ур. 2.12.

След създаването на новата повърхност, системата повече не се подлага на външни смущения и се оставя свободно да релаксира. Йоните на ПАВ и противойоните започват спонтанно да се адсорбират върху създадената чиста повърхност. Това довежда до дифузионен пренос на йони към повърхността. Адсорбирайки се върху новата повърхност, йоните на ПАВ я зареждат и и се появява ДЕС. Еволюцията на такава система може да бъде описана като началните условия от ур. 3.1 се комбинират с ур. 2.14–2.18. За удобство се въвеждат следните безразмерни велични [39,52]:

$$\Phi \equiv \frac{ze}{kT}\left(\psi - \psi^{(\mathrm{e})}\right) \qquad y \equiv \kappa x \qquad \tau \equiv D_1 \kappa^2 t \tag{3.2}$$

$$C_i \equiv \frac{c_i - c_i^{(\mathrm{e})}}{c_{2\infty}} \qquad d_i \equiv \frac{D_i}{D_1} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{3.3}$$

където Φ и C_i са безразмерните смущения на електричния потенциал и концентрацията на йоните, а y и τ са беразмерни дължина и време. С помощта на ур. 2.12, 3.2 и 3.3 електродифузионното уравнение 2.14 и уравнението на Пуасон, ур. 2.15, може да се запишат в термини на дефинираните безразмерни величини:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = (-1)^i d_i \frac{\partial}{\partial y}\left[(-1)^i \frac{\partial C_i}{\partial y} - C_i \frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy} - \eta_i \exp\left((-1)^i \phi^{(\mathrm{e})}\right)\frac{\partial \Phi}{\partial y} - C_i \frac{\partial \Phi}{\partial y}\right] \tag{3.4}$$

$$\eta_1 = \eta \qquad \eta_2 = 1 \qquad \eta_3 = 1 - \eta \tag{3.5}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = \frac{1}{2}\left(C_2 - C_1 - C_3\right) \tag{3.6}$$

$i = 1, 2, 3$; η е дефинирана с ур. 2.26; в ур. 3.6 се държи сметка за това, че $z \equiv z_1 = -z_2 = z_3$. След това, с използване на началните условия, ур. 3.1, може да бъде извършена интегрална трансформация на Лаплас по времето. Прилагането й върху уравнения 3.4 и 3.6 дава:

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

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

Тук $\tilde{C}_i(x,s)$ и $\tilde{\Phi}(x,s)$ са лапласовите образи на $C_i(x,\tau)$ и $\Phi(x,\tau)$; $C_{i0}\equiv C_i|_{t=0}$. Уравнение 3.8 е получено чрез заместване на ур. 3.7 в интегралното изображение на ур. 3.6 с последващо интегиране по y. Чрез използването на уравнения 2.8, 2.12 и 3.3 получаваме:

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

Лапласовите образи на електродифузионните потоци, J_i, са дефинирани както следва:

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

където N_i е изображението на нелинейния член в ур. 3.4:

$$N_i\equiv\boldsymbol{L}\left[C_i\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right] \qquad (i = 1,2,3) \tag{3.11}$$

В ур. 3.14 операторът $\boldsymbol{L}[f]$ символизира лапласовото преобразуване на функцията $f(t)$.

3.2. Дълговременна асимптотика и итерационна процедура

Системата от уравнения 3.7–3.8 (заедно с ур. 3.10) няма аналитично решение. Нашата цел е да намерим нейно асимптотично решение при големи времена, $t\to\infty$, т.е. за $s\to 0$. За целта ще използваме следната итерационна процедура. При големи времена, т.е. при $s\to 0$, нелинейният член N_i в ур. 3.10 може да бъде пренебрегнат. Тази първа апроксимация позволява да се получи линейна система от четири диференциални уравнения, 3.8 и 3.10 (за i = 1,2,3), от които да се определят неизвестните функции J_1, J_2, J_3 и $\tilde{\Phi}$ (функцията $\tilde{C}$ може да бъде намерена от ур. 3.7). От решението на линейната система определяме асимптотичното поведение на линейните членове в дясната част на ур. 3.10 при $s\to 0$ (виж Приложение А, ур. А.33 и А.36):

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

Замествайки резултата в ур. 3.11 намираме асимптотичното поведение на нелинейните членове N_1, N_2 и N_3 (Приложение А, ур. А.38):

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

където a е константа независеща s. Последното показва, че итерационната процедура (пренебрегваща нелинейните членове в първо приближение) е самосъгласувана. Действително, уравнения 3.12 и 3.13 показват, че нелинейния член N_i в ур. 3.10 е наистина от висок порядък при $s \to 0$, в сравнение с линейните членове. Освен това фактът, че водещите членове в асимптотиката на смущенията са $\propto 1/\sqrt{t}$ при $s \to 0$ (виж ур. 3.12), определя затихване на смущенията както $1/\sqrt{t}$ при $t \to \infty$, което е в съгласие с експерименталните наблюдения [1,50,51]. Тези факти са в подкрепа на правилността на итерационната процедура.

3.3. Решение на линейната нехомогенна задача

Изчисленията по-долу са ограничени само до първото приближение, което дава водещия член в асимптотиката при големи времена ($t \to \infty$). Линейната система от диференциални уравнения, получена чрез пренебрегване на налинейните членове, е *нехомогенна*, поради наличието на членовете $C_{i0}(y)$ и $d\phi^{(e)}/dy$ в ур. 3.7 и ур. 3.8. Именно тяхното наличие е главната разлика между настоящата задача и тази за малки отклонения от равновесие от [39]. Известно е [53], че решението на подобна линейна нехомогенна система от уравнения може да се търси като сума от решението на хомогенната задача, $J_i^{(h)}$, и едно частно решение на нехомогенната задача, $J_i^{(nh)}$:

$$J_i(y) = J_i^{(h)}(y) + J_i^{(nh)}(y) \qquad (i = 1, 2, 3) \qquad (3.14)$$

$$\tilde{C}_i(y) = \tilde{C}_i^{(h)}(y) + \tilde{C}_i^{(nh)}(y) \qquad (i = 1, 2, 3) \qquad (3.15)$$

$$\tilde{\Phi}(y)=\tilde{\Phi}^{(\mathrm{h})}(y)+\tilde{\Phi}^{(\mathrm{nh})}(y) \tag{3.16}$$

Частното решение на нехомогенната задача е

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

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

$\tilde{C}^{(\mathrm{nh})}$ може да бъде определена чрез заместване на ур. 3.17 и 3.18 в линеаризираното ур. 3.10. С помощта на ур. 3.9 и 3.14–3.16 може да се провери, че уравненията 3.17 и 3.18 удовлетворяват ур. 3.7 и ур. 3.8, като се има предвид, че члена $s\tilde{C}^{(\mathrm{nh})}$ е от висок порядък при $s\to 0$ и че [40]

$$\frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy}=-2\sinh\left(\frac{\phi^{(\mathrm{e})}}{2}\right) \tag{3.19}$$

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

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

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

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

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

$$F_i=\frac{1+\exp\left(-\phi^{(\mathrm{e})}\right)+2\beta_i\exp\left(-\frac{\phi^{(\mathrm{e})}}{2}\right)}{1+\exp\left(-\phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}\right)+2\beta_i\exp\left(-\frac{\phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{2}\right)}\exp\left(-\beta_i y\right) \qquad (i=1,2) \tag{3.23}$$

$$F_3 = \frac{1 + 2\beta_3 \exp\left(-\frac{\phi^{(e)}}{2}\right)}{1 + 2\beta_3 \exp\left(-\frac{\phi_s^{(e)}}{2}\right)} \exp\left(-\beta_3 y\right) \tag{3.24}$$

В тези изрази $\phi^{(e)}$ зависи от y, виж ур. 2.13 и 3.2, а останалите параметри са

$$\beta_1 \equiv 1 \qquad \beta_2 = q\sqrt{sD_1} \qquad \beta_3 = h\sqrt{sD_1} \tag{3.25}$$

като q и h са дефинирани чрез ур. 2.25.

4. Релаксация на адсорбцията след големи начални отклонения

4.1. Адсорбционни релаксационни времена

Отклоненията на адсорбцията и подповърхностната концентрация от равновесните им стойности, се дефинират като

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

Във втория израз с долен индекс "s" са означени подповърхностните (при $y = 0$) стойности на концентрациите на йоните. Независимо от това, че се разглеждат големи начални отклонения, при големи времена, $t \to \infty$, те затихват и тогава $\Delta\Gamma_i(t)$ и $\Delta c_{is}(t)$ стават малки по стойност величини, което означава, че бихме могли да използваме краткия запис от ур. 2.20. Отчитайки ур. 2.23, 3.2 и 3.3, лапласовото преобразувание на ур. 2.20 има вида:

$$\Delta\tilde{\Gamma}_i = \frac{c_{2\infty}}{\kappa}\left(g_{i1}\tilde{C}_{1s} + g_{i2}\tilde{C}_{2s}\right) \qquad (i = 1,2) \tag{4.2}$$

където $\Delta\tilde{\Gamma}_i = \boldsymbol{L}\left[\Delta\Gamma_i\right]$. Граничните условия, ур. 2.16, също се подлагат на интегрална трансформация, с очитане на уравнения 3.1, 3.3, 3.10 и 4.1:

$$s\Delta\tilde{\Gamma}_i+\Gamma_i^{(\mathrm{e})}=\frac{c_{2\infty}}{\kappa}J_i|_{y=0} \qquad (i=1,2) \tag{4.3}$$

Чрез комбиниране на ур. 4.2 и 4.3, можем да изключим $\Delta\tilde{\Gamma}_i$:

$$s\left(g_{i1}\tilde{C}_{1\mathrm{s}}+g_{i2}\tilde{C}_{2\mathrm{s}}\right)+\frac{\kappa}{c_{2\infty}}\Gamma_i^{(\mathrm{e})}=J_i|_{y=0} \qquad (i=1,2) \tag{4.4}$$

В ур. 4.4 участват лапласовите образи на електродифузионните потоци J_1 и J_2 на йоните на ПАВ и противойноите. Понеже койони не се адсорбират (ур. 2.9), за лапласовия образ на електродифузионния им поток получаваме:

$$J_3|_{y=0}=0 \tag{4.5}$$

Уравнения 4.4. и 4.5 образуват система от три уравнения за определянето на три неизвестни интеграционни константи, A_1, A_2 и A_3, виж уравнения 3.20–3.22. Математическите преобразувания са описани в Приложение А. Крайният резултат за дълговременната асимптотика на релаксацията на адсорбцията има вида:

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

Тук t_1 и t_2 са постоянни параметри, дефинирани с изразите:

$$t_i=\frac{1}{\kappa^2}\left(g_{i1}G_1(\lambda)+\frac{2\lambda q}{p}g_{i2}+g\,G_2(\lambda)\right)^2 \qquad (i=1,2) \quad \text{(големи отклонения)} \tag{4.7}$$

$$\lambda=\frac{1+\zeta\dfrac{\Gamma_2^{(\mathrm{e})}}{\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}}{1+\zeta} \tag{4.8}$$

виж ур.2.23 и 2.27 за подробности. Фактически t_1 и t_2 са характерните релаксационни времена, съответно на адсорбцията на йоните на ПАВ и на противойноите, при *големи* отклонения от равновесие. Трябва да отбележим, че t_1 и t_2 зависят от равновесните свойства на

разтвора на ПАВ и неговата повърхност, а също така и от дифузионните коефициенти на разтворените вещества. Коефициентите g_{ij} (i,j = 1,2) в горните изрази могат да се пресметнат с използването на уравнения 2.29–2.31 и Табл. 1.

4.2. Обсъждане на резултатите

Тук ще сравним изразите за релаксационните времена на адсорбция на йоните на ПАВ и противойоните за случая на големи начални отклонения, t_1 и t_2, с тази за случая на малки начални отклонения от равновесие, τ_1 и τ_2. Ако $\lambda=1$ то уравнението за t_1 и t_2, ур. 4.7, се свежда до уравнението за τ_1 и τ_2, ур. 2.22, т.е.:

$$\tau_i = t_i\big|_{\lambda=1} \qquad (i = 1,2) \tag{4.9}$$

В случай, че концентрацията на ПАВ не е твърде ниска, стойността на повърхностния потенциал е достатъчно висока, за да е в сила $\zeta \ll 1$, виж ур. 2.26 и Фиг. 5 в [34]. Като се има предвид, че $\Gamma_2^{(e)}/\Gamma_1^{(e)} \leqslant 1$, в ур. 4.8 полагаме $\zeta \ll 1$ и получаваме $\lambda \approx 1$. Следователно за очакване е стойностите на t_i и τ_i да не бъдат много различни. С други думи, не се очаква релаксационните адсорбционни времена да бъдат много чувствителни към началните условия: големи или малки отклонения от равновесие. Числени резултати за експериментална система, в подкрепа на горните заключения, са показани в раздел 7.2.

Внимание заслужава видът на ур. 4.7 в някои частни случаи. В случая на *високи концентрации на добавен електролит* имаме $\eta \to 0$, $\zeta \to 1$ и $\lambda \to 1$, предвид което ур. 4.7 се свежда до:

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

където $p = 2 + g_{22} - g_{12}$. В случая на *нейонно ПАВ* няма нито противойони, нито койони. Следователно $\Gamma_2 \equiv 0$, а оттам $g_{12} = g_{21} = g_{22} = g = 0$ и $p = 0$, виж ур. 2.23 и 2.24. В този случай от ур. 2.23 и 4.10 се получава известния израз за нейонни ПАВ:

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

съвпадащ с ур. 1.2. Сравнението на уравнения 4.10 и 4.11 показва, че дори за високи концентрации на добавен електролит, релаксацията на адсорбцията на *йонни* и *нейонни* ПАВ протича различно. Причината за това е фактът, че при йонните ПАВ (i) има взимодействие между процесите на адсорбцията на йоните на ПАВ и свързването на противойоните (отчетено в g_{12}, g_{21} и g_{22}), и (ii) че противойоните и койоните имат роля в процеса на дифузия (в ур. 4.7 и 4.10 влиза не само D_1, но и D_2 и D_3).

В частния случай на *ниска концентрация на добавен електролит* имаме $\eta \to 1$ (виж. ур. 2.26) и тогава ур. 4.7 се свежда до

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

Уравнение 4.12 включва в себе си дифузионния коефициент на противойоните D_2 и коефициентите g_{12}, g_{21}, g_{22} и g. Причината за това е, че дисоциацията на молекулите ПАВ (в отсъствие на добавен електролит), също води до образуване на противойони, които стават част от електродифузионния процес и се свързват в адсорбционния слой.

5. Релаксация на повърхностното напрежение след големи начални отклонения от равновесие

5.1. Характерно релаксационно време

Както отбелязахме в раздел 2.1, повърхностното напрежение на разтвор на йонно ПАВ може да бъде представено като сума от приносите на адсорбционния и дифузния слоеве, $\sigma = \sigma_a + \sigma_d$, където величината σ_d е дефинирана с ур. 2.6, а σ_a се задава с уравнението [34]

$$\sigma_a = \sigma_0 - kTJ \tag{5.1}$$

в което σ_0 е стойността на повърхностното напрежение на чистия разтворител (най-често вода), а J е следния интеграл:

$$J = \int_0^{c_{1s}} \Gamma_1\left(\hat{c}_{1s}, c_{2s}\right) \frac{d\hat{c}_{1s}}{\hat{c}_{1s}} \tag{5.2}$$

който отчита ефекта от адсорбцията на ПАВ. С c_{1s} и c_{2s} са обозначени дефинираните с ур. 2.2 подповърхностни концентрации на йони на ПАВ и противойони. Интегралът J е пресметнат в аналитичен вид за различни типове изтореми [34]. Резултатите са обобщени в Табл. 2, в която с m е означен емпиричният параметър на Фройндлих, а с β – параметъра на взаимодействие в изотермите на Фрумкин и ван дер Ваалс; виж [34] за подробности.

Таблица 2. Изрази за интеграла J (ур. 5.2) за различни типове изотерми.

Тип на адсорбционната изотерма	**Израз за интеграла *J* (ур. 5.2)**
Хенри	$J = \Gamma_1$
Лангмюр	$J = -\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty}\right)$
Фройндлих	$J = \frac{\Gamma_1}{m}$
Фолмер	$J = \Gamma_\infty \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1}$
Фрумкин	$J = -\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty}\right) - \frac{\beta \Gamma_1^2}{kT}$
ван дер Ваалс	$J = \Gamma_\infty \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{\beta \Gamma_1^2}{kT}$

Отклоненията на повърхностното напрежение от равновесната му стойност след

големи начални смущения, могат да се представят с израза:

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

в който

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

В ур. 5.4 с горен индекс "e" са означени съответните равновесни стойности. В частност, членът $\sigma_{\mathrm{d}}^{(\mathrm{e})}$ може да бъде определен чрез заместване на ур. 3.19 в ур. 2.6 и последващо интегриране:

$$\sigma_{\mathrm{d}}^{(\mathrm{e})}=-8kT\frac{c_{2\infty}}{\kappa}\left[\cosh\left(\frac{\phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{2}\right)-1\right] \tag{5.5}$$

Уравнение 5.5 описва приноса на двойния електричен слой (ДЕС) в равновесната стойност на повърхностното напрежение [54,44,34,30].

С използване на ур. 5.1 и изразите в Табл. 2, за малки отклонения от равновесие получаваме:

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

където

$$J_{\Gamma_1}\equiv\left(\frac{\partial J}{\partial\Gamma_1}\right)_T$$

виж още уравнения 4.1 и 5.4. Би могло да се провери, че диференцирането на изразите за J от Табл. 2, в съответствие с ур. 5.6, дава същите резултати за J_{Γ_1} каквито биха се получили с използване на ур. 2.31 и изразите от Табл. 1. Освен това, при малки отклонения от равновесие, ур. 2.6, заедно с дефинициите на $\phi^{(\mathrm{e})}$ и Φ от уравнения 2.12 и 3.2, дава

$$\Delta\sigma_{\mathrm{d}}(t)=-\frac{4}{\kappa}kTc_{2\infty}\int_0^\infty \frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy}\frac{\partial\Phi}{\partial y}dy \tag{5.7}$$

С помощта на изразите за дълговременната асимптотика на релаксацията при големи отклонения от равновесие, за разтвор на йонно ПАВ, получаваме (виж Приложение B):

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

където w и λ са дефинирани с уравенения 2.34. и 4.8. По-нататък, чрез заместване на уравнения 5.6 и 5.8 в 5.3, се достига до израза:

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

за $t\to\infty$. Накрая чрез заместване на ур. 4.6 в ур. 5.9 и с използването на ур. 2.31 и 4.1, получаваме:

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

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

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

(описание на метода за изчисляване на t_σ и $\sigma(t)$, може да бъде намерено в раздел 7). Чрез сравняване на ур. 2.33, 4.9 и 5.11 установяваме, че характерното релаксационно време на повърхностното напрежение след *малки* и *големи* начални отклонения от равновесие, τ_σ и t_σ, са свързани с простото отношение:

$$\tau_\sigma=t_\sigma|_{\lambda=1} \tag{5.12}$$

В граничния случай на *нейонно* ПАВ ($\phi^{(e)} \to 0$), се получава $t_\sigma \to t_1$, като t_1 се определя от ур. 4.11. След комбиниране на ур. 4.11 с дефиниционното уравнение за E_G и адсорбционното уравнение на Гибс, ур. 2.3, може да се провери, че дълговременната асимтотика на повърхностното напрежение, ур. 5.10, се редуцира до формулата на Хансен, ур. 1.5, както би следвало да се очаква.

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

Чрез използване на метод за определяне на динамично повърхностно напрежение, се получава съвкупост от данни $\sigma = \sigma(t)$, след извършване на началното смущение. Данните се нанасят в мащаб σ като функция на $1/\sqrt{t}$. При достатъчно големи времена тази зависимост има линеен участък, от чийто отрез се определя стойността на равновесното повърхностно напрежение, $\sigma^{(e)}$, а стойността на наклона характеризира кинетиката на адсорбция. Уравнения 2.32 и 5.10 показват, че *наклонът* на експерименталната зависимост $\sigma\left(1/\sqrt{t}\right)$ при $t \to \infty$, се описва с изразите

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

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

Тук с S_s и S_l са означени наклоните на линейния участък, съответно за малки и големи отклонения от равновесие. Обикновено стойността на E_G е между 1 и 500 mN/m [55,56]. От друга страна, разликата $\left[\sigma(0) - \sigma^{(e)}\right]$ би следвало да има много ниска стойност, понеже ур. 5.13 касае малки отклонения от равновесие. Както отбелязахме в раздел 4.2, за очакване е $\lambda \approx 1$ и тогава ур. 5.12 дава $\tau_\sigma \approx t_\sigma$. Следователно главната количествена разлика между S_s и S_l произтича от факта, че $E_G \gg \left[\sigma(0) - \sigma^{(e)}\right]$ и следователно $S_l \gg S_s$.

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

$$S_1 = S_1^{(a)} + S_1^{(d)} \tag{5.15}$$

където

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

е приносът от адсорбираните йони ПАВ и противойоните им, а

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

е приносът от дифузния ДЕС (виж Фиг. 1). Числените стойности на $S_1^{(a)}$ и $S_1^{(d)}$ са сравнени в раздел 7.

В заключение следва да отбележим, че релаксацията на повърхностното напрежение се характеризира от два параметъра. При малки отклонения от равновесие това са τ_σ и S_s, а при големи - t_σ и S_1. Параметрите τ_σ, t_σ и S_1 са свързани с дифузионните коефициенти и равновесните термодинамични свойства на разтвора, докато S_s зависи също от стойността на динамичното повърхностно напрежение в началния момент от време, σ_0. Последното може да бъде различно при различни измервания за един и същ разтвор. Стойностите на τ_σ и t_σ са близки (понеже $\lambda \approx 1$), което означава, че релаксационното време не е чувствително към порядъка (амплитудата) на началното смущение. От друга страна е за очакване стойностите на S_1 да са много по-високи от тези на S_s. За илюстрация, в раздел 7 са представени стойности на τ_σ, t_σ и S_1, пресметнати от експериментални данни за изотерми на повърхностното на прежение.

6. Еластичност на адсорбционни монослоеве от йонни ПАВ

6.1. Гибсова еластичност на разтворими ПАВ

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

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

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

В случая на разтворими *нейонни* ПАВ, отчетеното нарастване на σ в рамките на реален процес на повърхностно разширение, може да се дължи само на повърхностната еластичност ако периодът на разширяване, Δt, е много по-малък от характерното време на адсорбция, $\Delta t \ll t_\sigma$. В противен случай, адсорбцията и повърхностното напрежение ще се влияят от дифузионния поток на молекулите на ПАВ от обема към разширяващата се повърхност. Дифузионният масопренос води до намаляване на нарастването на повърхностното напрежение при разтягане, като по този начин прави повърхността по-малко еластична. Началното условие на задачата за адсорбционната кинетика, включва в себе си "мигновено" ($\Delta t \ll t_\sigma$) разтягане на повърхността [58], виж ур. 2.19 и 3.1. Такова разтягане намалява адсорбцията Γ_i и подповърхностната концентрация на йоните $c_{i\mathrm{s}}$ (приема се, че подповърхността винаги е в равновесие с повърхността), но обемната концентрация $c_{i\infty}$ остава незасегната [1,3,12,17]. Тази начално създадена разлика между $c_{i\mathrm{s}}$ и $c_{i\infty}$, поражда дифузионния процес.

6.2. Гибсова еластичност на йонни ПАВ

Както бе отбелязано в раздел 2.1, в случая на *йонни* ПАВ, се образува двоен електричен слой (ДЕС), в близост до повърхността. Основният въпрос е дали електричното поле на ДЕС се влияе от "мигновеното" разширение на повърхността, което се отчита в дефиницията на E_G чрез $\Delta\Gamma_1$, виж ур. 6.1. Проблемът е изследван в [39], където е установено, че промяната на електричното поле, при споменатото вече начално "мигновено" разширение, води до резултати, които са неприемливи от теоретична гледна точка. Това заключение се основава на следните два факта:

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

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

Следователно малки начални смущения върху повърхността биха имали ефект върху *целия* обем на разтвора, а подобни начални условия са неприемливи. На практика линейното нарастване на електричното поле не се проявява в разтвори на йонни ПАВ, защото промяната на повърхностната плътност на заряда би била моментално подтисната от пренос на противойони, които са в изобилие в подповърхностния слой (Фиг. 1). Теоретичните уравнения предполагат същото: за да има математичестки смислено начално условие за случая на *малки* отклонения от равновесие, началното смущение следва да се извършва при постоянна повърхностна плътност на заряда ρ_s (за подробности виж Приложението в [39]). Следователно, налага се заключението, че внезапното разтягане на повърхността, което е свързано с дефиницията на гибсовата еластичност за разтворими йонни ПАВ, следва да става при $\Gamma_1 - \Gamma_2 = \rho_s / e = \text{const}$. Ако приложим стандартното за тази глава разглеждане на повърхностните величини, от ур. 2.7 ще получим:

$$\left(d\sigma\right)_{\rho_s}=\left(d\sigma_a\right)_{\rho_s}+\left(d\sigma_d\right)_{\rho_s} \tag{6.2}$$

където, σ_a и σ_d са приносите на адсорбционния и дифузния слоеве към повърхностното напрежение, σ. Разширяване на повърхността при постоянна стойност на ρ_s не засяга дифузната част на ДЕС и следователно $\left(d\sigma_d\right)_{\rho_s}\equiv 0$, виж ур. 2.6. Понеже $\sigma_a=\sigma_0-kTJ$ (виж ур. 5.1), изразът за J в Табл. 2 показва, че σ_a зависи само от Γ_1 при постоянна температура. Следователно дефиницията за гибсовата еластичност на адсорбционен монослой на нейонно ПАВ, може да бъде разширена за адсорбционния монослой на йонно ПАВ чрез израза:

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

Дефиницята на гибсовата еластичност в ур. 6.3, съответства на "мигновено" ($\Delta t\ll t_\sigma$) разширение на *адсорбционния* слой (с принос в стойностите на σ_a), без влияние върху *дифузния* слой и съответно върху стойностите на σ_d. Зависимостта на σ от Γ_1 за нейонни ПАВ е същата като зависимостта на σ_a от Γ_1 за йононни ПАВ (виж ур. 5.1 и Табл. 2). Следователно ур. 6.3 и Табл. 2 показват, че изразите за E_G в Табл. 1 са валидни както за *нейонни* така и за *йонни* ПАВ. Ефектът на повърхностния електричен потенциал върху гибсовата еластичност, E_G, за адсорбционен монослой на йонно ПАВ е функционално неявен, през равновесната адсорбция на йоните на ПАВ, Γ_1, която явно зависи от електричния заряд на повърхността. Казаното по-горе може да бъде илюстрирано за случая на изотермата на Лангмюр, приложена към повърхността на разтвор на йонно ПАВ [34]:

$$K\,c_{1s}=\frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty-\Gamma_1} \qquad K\equiv K_1+K_2\,c_{2s} \tag{6.4}$$

K_1 и K_2 са константи, а отношението им е константата в уравнението на Щерн: $K_{St}=K_2/K_1$, ур. 2.28; за подробности виж [34]. Горната линейна зависимост на адсорбционния параметър K от подповърхностната концентрация на противойоните, c_{2s}, може да бъде получена от условието за термодинамична съвместимост на адсорбционните изотерми на йоните на ПАВ и противойоните [38]. Чрез комбиниране на съответните изрази от Табл. 1 и ур. 6.4,

получаваме $E_G = \Gamma_\infty kTKc_{1s}$. По-нататък, с помощта на уравнения 2.2, 2.11 и 6.4, достигаме до израза:

$$E_G = \Gamma_\infty kTc_{1\infty}\left[K_1 \exp\left(-\phi_s^{(e)}\right) + K_2 c_{2\infty}\right] \qquad \text{(за изотермата на Лангмюр)} \qquad (6.5)$$

Уравнение 6.5 показва ефекта от добавен неамфифилен електролит върху E_G: с нарастване на концентрацията на добавения електролит, нараства $c_{2\infty}$, докато стойностите на беразмерния повърхностен потенциал $\phi_s^{(e)}$ се понижават (виж Фиг. 5 в [34]). Следователно на базата на ур. 6.5 може да се предвиди нарастване на стойността на E_G с повишаване на концентрацията на добавен електролит (числена илюстрация за този ефект е дадена в раздел 7.3).

7. Числени резултати и обсъждането им

7.1. Параметри и уравнения

Релаксационните времена на адсорбция на повърхностно активен йон, t_1, на противойон, t_2 и на повърхностното напрежение, t_σ, а също така на гибсовата еластичност, E_G, и наклонът, S_1, са функции на равновесните *термодинамични* параметри на системата. Стойностите на последните могат да бъдат пресметнати с използването на експерименталните данни от изотермата на повърхностното напрежение, $\sigma = \sigma\left(c_{1\infty}, c_{2\infty}\right)$, както е показано в [34]. За да проверим и илюстрираме числените предсказания на теорията, ще използваме стойностите на параметрите определени в [34] за данните на Таджима и съавтори [59,60] за SDS, при различни концентрации на добавен електролит, NaCl. Тези данни са за модифициран натриев додецилсулфат, в чиито молекули се съдържа водород под формата на изотопа тритий (използван като маркер). Поради тази причина, е използвано съкращението TSDS. Теоретичните криви са получени по метода на най-малките квадрати, като е използван адсорбционният модел на Фрумкин за *йонни* ПАВ,

$$Kc_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left(-\frac{2\beta\Gamma_1}{kT}\right) \qquad K \equiv K_1 + K_2 c_{2s} \qquad (7.1)$$

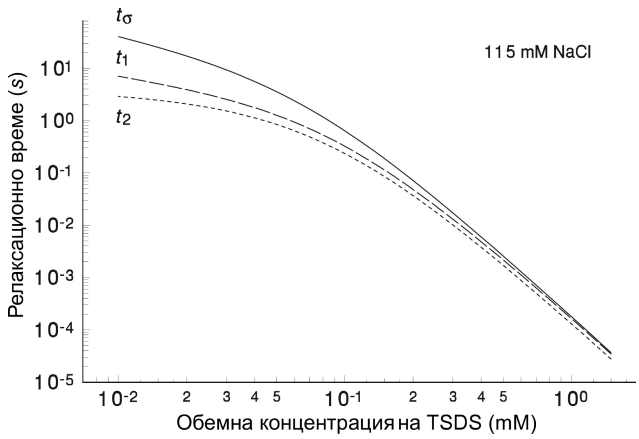
в комбинация с уравнения 2.7, 2.12, 5.1 и 5.5. Физическият смисъл на параметрите Γ_∞, β, K_1 и K_2, и числената процедура по определянето им, са обяснени в [39], раздели 6.1 и 9.2. Чрез описаната там процедура за напасване на теоретичния модел към експерименталните данни, са получени следните стойности: $\Gamma_\infty = 4.42\times10^{-6}$ mol/m^2, $K_1 = 156$ m^3/mol, $K_2 = 0.128$ m^6/mol^2 и $2\beta\Gamma_\infty/kT = 0.80$; температурата е $T = 293$ K. При известни стойности на параметрите на модела, могат да бъдат пресметнати равновесните стойности на Γ_1, Γ_2, c_{1s}, c_{2s} и ϕ_s за всеки набор концентрации на ПАВ и добавен електролит, съответно $c_{1\infty}$ и $c_{2\infty}$. Получените числени стойности се заместват в ур. 2.2, 2.10, 2.28 и 7.1, с отчитането на факта, че $K_{St} = K_2/K_1$. Както е установено в [34], запълването на слоя на Щерн, $\theta = \Gamma_2/\Gamma_1$, нараства до 0.74 за разтворите на TSDS. По тази причина адсорбцията на противойони не може да бъде пренебрегната. По-нататък, пресмятаме стойностите на E_G (за изотермата на Фрумкин), J_{Γ_1} и g_{ij} (i,j = 1,2), с помощта на уравнения 2.29–2.31 и Табл. 1. За изчисляване на релаксационните времена t_1 и t_2 използваме стойностите на дифузионните коефициенти на йоните от [39]: $D_1 = 5.5\times10^{-10}$ m^2/s, $D_2 = 6.06\times10^{-10}$ m^2/s и $D_3 = 6.61\times10^{-10}$ m^2/s. Накрая, $\Gamma_1(t)$, $\Gamma_2(t)$ и $\sigma(t)$ могат да бъдат пресметнати от уравнения 4.6, 5.10 и 5.11.

7.2. Изчислени стойности на релаксационните времена

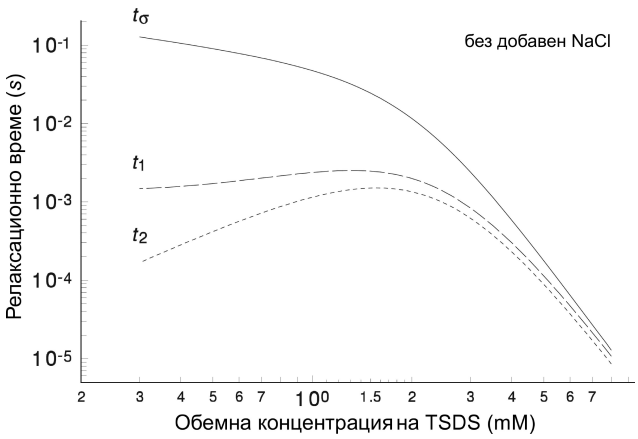
Релаксационните времена на адсорбцията за йоните на ПАВ, t_1, и противойоните, t_2, се изчисляват от ур. 4.7 и 4.8, с помощта на ур. 2.23–2.27. След това се пресмята релаксационното време на повърхностното напрежение, t_σ, чрез ур. 2.34 и 5.11. Пресметнатата зависимост на t_1, t_2 и t_σ от обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$, е показана на Фигура 2 за разтворите с 0.115 M добавен NaCl, и на Фиг. 3 за разтвори без добавен NaCl. Следва да се отбележи, че на Фигури 2 и 3, и всички следващи фигури, концентрациите на ПАВ и са под съответните концентрации на мицелообразуване.

Фигури 2 и 3 представят широк диапазон от стойности на релаксационните времена - от 2 до 6 порядъка. Например, релаксационното време на повърхностното напрежение, t_σ, спада от 40 s при концентрация на TSDS от 0.01 mM, до около 4×10^{-5} s за 1 mM TSDS (Фиг. 2). Освен това, вижда се, че е в сила съотношението $t_2 < t_1 < t_\sigma$. Разликата между трите

релаксационни времена може да бъде по-голяма от един порядък за ниски концентрации на ПАВ, по-специално за случая без добавен електролит в разтвора (Фиг. 3). Би могло да се заключи, че членовете пропорционални на w в ур. 5.11, които увеличават разликата между стойностите на t_1 и t_σ, играят важна роля, специално за разтвори с ниска йонна сила. Въпросните членове произлизат от изразите за релаксацията на σ_d, която изразява приноса на дифузната част на двойния електричен слой към повърхностното напрежение, виж уравнения 2.6 и 2.7. Фигури 2 и 3 показват, че апроксимацията $t_\sigma \approx t_1$, която е широко използвана в



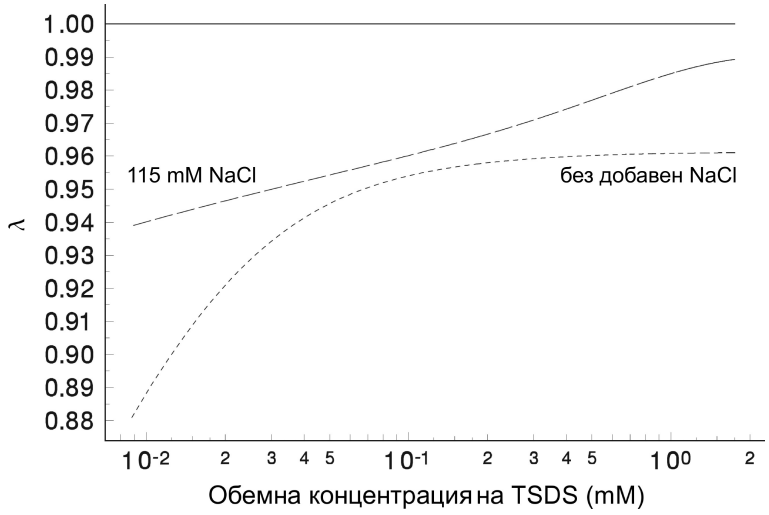
Фигура 2. Разтвор на йонно ПАВ с добавен 0.115 M NaCl: релаксационните времена на повърхностното напрежение, t_σ, на адсорбцията на ПАВ, t_1, и адсорбцията на противойони, t_2, пресметнати чрез уравнения 4.7 и 5.11, като функция на обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$, с използване на параметрите на модела определени в [34].



Фигура 3. Разтвор на йонно ПАВ без добавен NaCl: релаксационните времена на повърхностното напрежение, t_σ, на адсорбцията на ПАВ, t_1, и адсорбцията на противойони, t_2, пресметнати чрез уравнения 4.7 и 5.11, като функция на обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$, с използване на параметрите на модела определени в [34].

литературата, е приложима само за високи концентрации на ПАВ, при които $t_\sigma \to t_1$. Също така, за дадена концентрация на ПАВ, стойността на t_2 е винаги по-малка от тези на t_1 и t_σ, което означава, че адсорбцията на противойони релаксира по-бързо от адсорбцията на ПАВ и от повърхносното напрежение.

Качествено и количествено резултатите за релаксационните времена след *големи* отклонения от равновесие, t_1, t_2 и t_σ, са подобни на тези получени в [39] за *малки* отклонения



Фигура 4. Зависимост на λ от обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$. Двете криви съответстват на различни фиксирани концентрации на NaCl: 0 и 115 mM; стойностите на λ са пресметнати с използване на ур. 4.8 и параметрите на модела определени в [34].

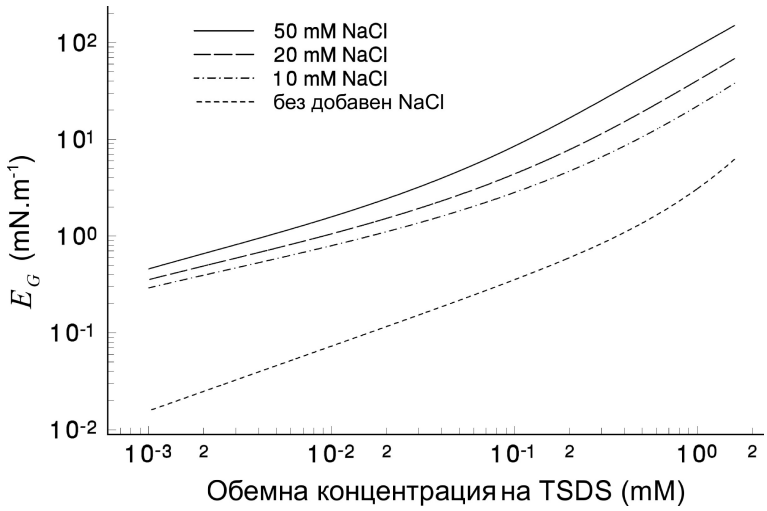
от равновесие, τ_1, τ_2 и τ_σ. Предвид уравнения 4.9 и 5.12, този резултат предполага стойностите на параметъра λ да са близки до 1. Фигура 4 показва, че наистина е така. Зависимостта на λ от $c_{1\infty}$ е пресметната с помощта на ур. 4.8 за същите концентрации на добавен NaCl, както за Фиг. 2 и 3. Вижда се, че $\lambda \geq 0.94$ в разглежданата граница от концентрации и λ клони към 1 с нарастване на концентрацията на ПАВ. Освен това при добавяне на NaCl, стойностите на λ са високи и близки до 1 (Фиг. 4). Този ефект може да се припише на нарастналия повърхностен потенциал, $\phi_s^{(e)}$, и оттам понижението на стойността на $\zeta \equiv \exp\left(-\phi_s^{(e)}/2\right)$ в присъствие на добавен електролит, виж ур. 4.8. Фактът, че $\lambda \approx 1$, и следващото от това, $t_1 \approx \tau_1$, $t_2 \approx \tau_2$ и $t_\sigma \approx \tau_\sigma$ показва, че релаксационното време не е толкова чувствително към големината на началното смущение (отклонение от равновесие).

Фигура 3 показва, че в присъствие на добавен NaCl, релаксационното време на противойоните, t_2, показва ясно изразен максимум, ако стойностите му се нанесат графично като функция на обемната концентрация на ПАВ, $c_{1\infty}$ (подобни резултати за τ_2 са публикувани в [39]). Този факт може да бъде обяснен с наличието на електростатични взаимодействия [39]. Действително притокът на противойони към релаксиращата

повърхност, е благоприятстван от градиента на електричното поле, $\vec{\nabla}\psi$, но от друга страна е затруднен от наличието на градиент на концетрацията на противойони, $\vec{\nabla}c_2$. Двата ефекта се компенсират взаимно, но ефекта от $\vec{\nabla}\psi$ е в известна степен доминиращ (в противен случай не би имало приток на противойони от обема към повърхността). Високата степен на запълване на слоя на Щерн, $\theta = \Gamma_2/\Gamma_1$, с нарастване на концентрацията на ПАВ (виж Фиг. 4 [34]), води до намаляване на повърхностния потенциал и пропорционално намаляване на движещата сила на притока на противойони, $\vec{\nabla}\psi$. Това може да обясни първоначалното нарастване на t_2 с нарастване на концентрацията на TSDS (Фиг. 3). Тъй като йонният ПАВ е също електролит, то увеличението на неговата концентрация свива ДЕС и увеличава движещата сила, $\vec{\nabla}\psi$. Това ускорява адсорбцията на противойони при високи концентрации на TSDS, което се проявява в намаляване на t_2, виж Фиг. 3.

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

Фигура 5 показва гибсовата еластичност на монослоеве от TSDS, E_G, нанесена като функция на обемната концентрация на ПАВ при четири различни концентрации на добавен



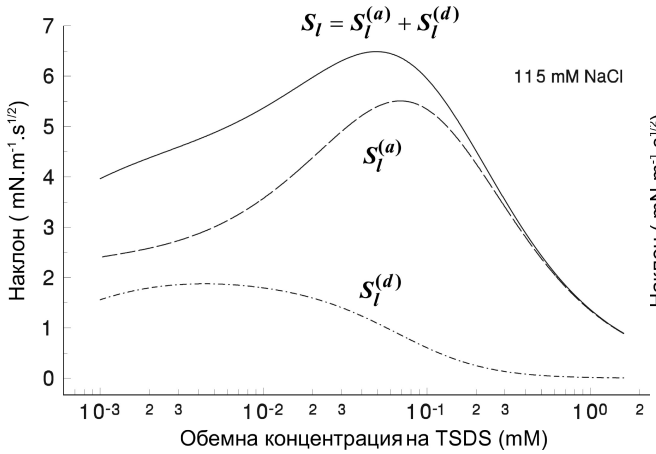
Фигура 5. Зависимост на гибсовата еластичност, E_G, от обемната концентрация на TSDS), $c_{1\infty}$. Четирите криви съответстват на четири фиксирани стойности на концентрацията на NaCl: 0, 20, 50 и 115 mM; стойностите на E_G са пресметнати с използване на ур. 7.2 и параметрите на модела определени в [34].

NaCl. Стойностите на E_G са пресметнати с помощта на съответния израз в Табл. 1, съответстващ на изотермата на Фрумкин:

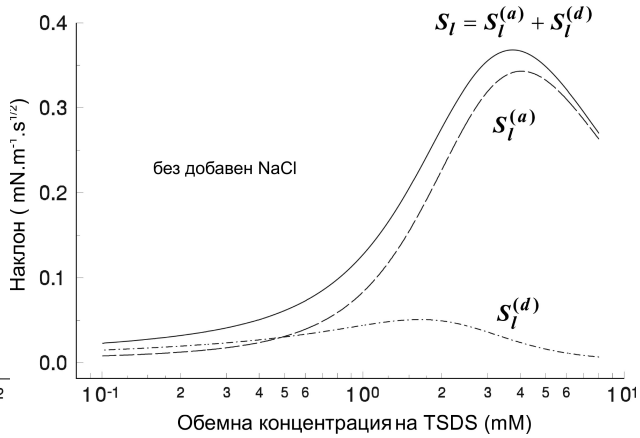
$$E_G = kT\,\Gamma_1\left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT}\right) \tag{7.2}$$

Причината да се използва изотермата на Фрумкин е, че този адсорбционен модел е приложен в [34] за обработка на данни за повърхностното напрежение, при което са определени стойностите на параметрите на модела (виж раздел 7.1).

Както се вижда на Фиг. 5, E_G нараства с увеличението на обемната концентрация на TSDS. Освен това, при фиксирана концентрация на ПАВ стойностите на E_G нарастват с увеличаването на концентрацията на добавен NaCl. Това поведение може да се обясни с ур. 7.2, което показва, че E_G зависи само от Γ_1 при дадена температура *T*. Следователно влиянието на ПАВ и добавен електролит върху E_G, е свързано с влиянието на концентрациите на ПАВ и добавения електролит върху адсорбцията на ПАВ, Γ_1.



Фигура 6. Разтвор на йонно ПАВ с 0.115 M добавен NaCl: зависимост на наклона, S_1, и на неговите компоненти $S_1^{(a)}$ и $S_1^{(d)}$, пресметнати от уравнения 5.15−5.17 като функция на обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$; стойностите на параметрите на модела са определени в [34].



Фигура 7. Разтвор на йонно ПАВ без добавен NaCl: зависимост на наклона, S_1, и на неговите компоненти $S_1^{(a)}$ и $S_1^{(d)}$, пресметнати от уравнения 5.15−5.17 като функция на обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$; стойностите на параметрите на модела са определени в [34].

Ако приносът от взаимодействията между въглеводородните опашки на адсорбираните йони ПАВ може да бъде пренебрегнат (т.е. $\beta=0$ в ур. 7.2), изотермата на Фрумкин се свежда до изотермата на Лангмюр, което предполага и нарастване на гибсовата еластичност с увеличаване на концентрацията на добавен електролит, $c_{2\infty}$, виж уравнение 6.5 и дискусията свързана с него.

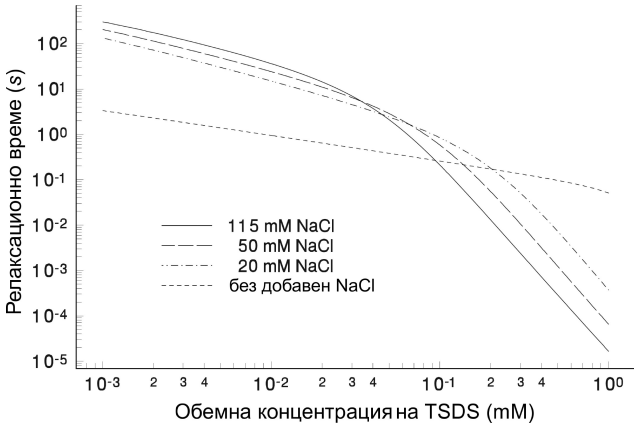
Фигури 6 и 7 показват изчисления наклон S_1 на зависимостта на σ от $1/\sqrt{t}$ за $t\to\infty$, при големи начални отклонения от равновесие, виж ур. 3.1. Наклонът S_1 и неговите компоненти $S_1^{(a)}$ и $S_1^{(d)}$, свързани с адсорбционния и дифузния слоеве, са пресметнати чрез уравнения 5.14, 5.16 и 5.17, при което $S_1=S_1^{(a)}+S_1^{(d)}$. И на двете фигури зависимостта на наклона S_1 от обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$, има максимум. Причината за това е, че $S_1\propto E_G\sqrt{t_\sigma}$, при което E_G и $\sqrt{t_\sigma}$ са съответно нарастваща и намалваща функции на обемната концентрация $c_{1\infty}$; виж ур. 5.14 и Фигури 2, 3 и 5.

За отбелязване е, че при 0.115 M добавен NaCl, максималната стойност на S_1 е около 20 пъти по-голяма от тази при липса на добавен NaCl, виж Фиг. 6 и 7. Този ефект е следствие от високите стойности на E_G в присъствието на 0.115 M NaCl, виж Фиг. 5. Физически, ефектът се обяснява с увеличаването на равновесната адсорбция на йони на ПАВ, Γ_1, причинено от прибавянето на NaCl.

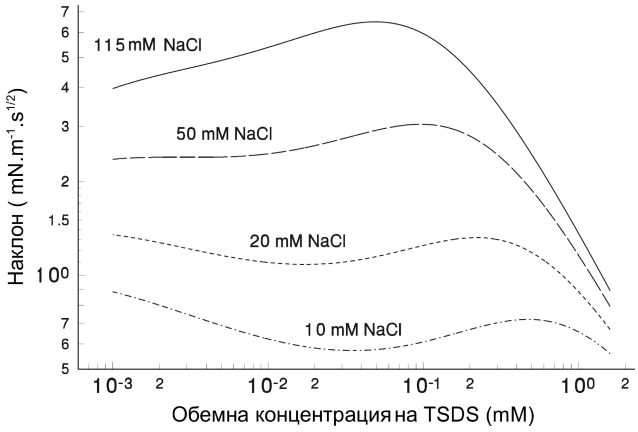
Фигури 6 и 7 показват също така, че приносите на дифузния и адсорбционния слоеве, $S_1^{(d)}$ и $S_1^{(a)}$, са сравними при ниски обемни концентрации на ПАВ, докато S_1 е доминиран от приноса на адсорбционния слой, $S_1^{(a)}$, при високи обемни концентрации на ПАВ. Това поведение на стойностите на S_1 може да се обясни с едновременото свиване на ДЕС и увеличаване на плътността на адсорбционния слой, при нарастване на обемната концентрация на йонно ПАВ.

7.4. Ефект от добавяне на електролит върху релаксацията на повърхностното напрежение

Фигура 8 показва изчислените зависимости на релаксационното време на повърхностното напрежение, t_σ, като функция на обемната концентрация на ПАВ, $c_{1\infty}$, за четири различни концентрации на добавен NaCl. Както се вижда на Фиг. 8, теорията предсказва, че добавянето на неамфифилен електролит (NaCl), ускорява релаксацията на повърхностното напрежение при високи концентрации на ПАВ, но я забавя при ниски. Подобно поведение на зависимостта на Γ_1 от $c_{1\infty}$ е описано в [39] за малки отклонения от равновесие. Това поведение на t_σ може да се обясни по следния начин.



Фигура 8. Релаксационно време на повърхностното напрежение, t_σ, като функция на обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$. Четирите криви съответстват на четири фиксирани концентрации на добавен NaCl: 0, 20, 50 и 115 mM; стойностите на t_σ са изчислени чрез уравнение 5.11 с използване на параметрите на модела определени в [34].



Фигура 9. Зависимост на асимптотичния наклон, S_1, от обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$. Четирите криви съответстват на четири фиксирани концентрации на NaCl: 10, 20, 50 и 115 mM; стойностите на S_1 са пресметнати чрез уравнение 5.14 с използване на параметрите на модела определени в [34].

За *ниски* обемни концентрации на ПАВ (в областта на Хенри), дифузионния приток на йони ПАВ е много малък и той контролира кинетиката на адсорбция. В отсъствие на добавен електролит равновесния адсорбционен слой на ПАВ е относително разреден и дифузионният поток от обема сравнително бързо доставя количеството ПАВ нужно за равновесно запълване на повърхността. Добавянето на електролит при ниски концентрации на ПАВ силно

увеличава равновесната адсорбция на йоните на ПАВ, което означава, че ще е необходимо повече време за да може дифузионният поток да достави количеството ПАВ нужно за запълване на сгъстения равновесен адсорбционен слой. Описанието съответства на левия клон на кривите от Фиг. 8.

Ускоряващият ефект на NaCl за *високи* обемни концентрации на ПАВ, може да бъде обяснен с потискането на ДЕС от добавения електролит. При такива високи концентрации на ПАВ, адсорбционния монослой е плътен и стойността на равновесната адсорбция много слабо зависи от обемните концентрации на ПАВ и добавен електролит. В случая свиването на ДЕС поради добавяне на електролит, взема превес и ускорява адсорбционния процес [39]. Това съответства на десния клон на кривите от Фиг. 8.

Фигура 9 представя изчисления наклон, S_1, като функция на обемната концентрация на TSDS; различните криви съответстват на различни концентрации на NaCl. Вижа се, че S_1 нараства с нарастване на концентрацията на добавен NaCl, при фиксирана концентрация на ПАВ, подобно на гибсовата еластичност E_G, виж Фиг. 5. Наблюдаваната тендендеция контрастира с тази за релаксационното време t_σ при високи обемни концентрации на ПАВ (виж дясната част на Фиг. 8), при която се наблюдава понижаване с увеличаване на концентрацията на NaCl. Понеже $S_1 \propto E_G \sqrt{t_\sigma}$, то следва, че в посочения концентрационен диапазон, нарастването на E_G доминира намаляването на на $\sqrt{t_\sigma}$. Тези теоретични предсказания (виж кривите на Фиг. 9) могат да бъдат потвърдени и експерименално, както е направено по-долу.

7.5. Експериментално определяне на стойността на асимптотичния наклон

S_1 подлежи на експериментално измерване от данните за релаксацията (дълговременна асимптотика) на динамичното повърхностно напрежение $\sigma(t)$ след *големи* начални отклонения от равновесие:

$$\sigma(t) \approx \sigma^{(e)} + S_1 \frac{1}{\sqrt{t}} \qquad (t \gg t_\sigma) \qquad (7.3)$$

Експерименталните данни за $\sigma(t)$, от които ще определяме стойностите на наклона, S_1, с помощта на ур. 5.14, трябва да удовлетворяват следните изисквания:

(I) Да бъде изпълнено условието $t \gg t_\sigma$, за да може да се използва ур. 7.3 за напасване с линейна регресия. Това условие се счита за удовлетворено при наличие на ясно изразен линеен участък на зависимостта на σ от $1/\sqrt{t}$.

(II) Да бъдем сигурни, че данните съответстват на *голямо* начално отклонение от равновесие. Това е нужно за да е изпълнено ур. 3.1 в началния момент, когато стойността на адсорбцията би следвало да е приблизително нула.

Например, относително прост експеримент по измерване на $\sigma(t)$ и определяне на стойността на S_1, може да включва изливане на експерименталния разтвор в измервателна клетка с последващо измерване на релаксацията на повърхностното напрежение по метода на Вилхелми. В този случай изискване I може да е нарушено при ниски обемни концентрации на ПАВ, при които времето на релаксация е твърде голямо и поради това е трудно да се получи експериментално линейният участък на зависимостта $\sigma(1/\sqrt{t})$. От друга страна е трудно да се удовлетвори изискване II при по-високите концентрации на ПАВ, близки до критичната концентрация за мицелообразуване (CMC). Причината е, че при такива високи концентрации адсорбцията е твърде бърза и не можем да бъдем сигурни, че експериментално се осъществява условието $\Gamma_i(0)=0$. Реално използваемият концентрационен диапазон, в който се очаква теорията да се съгласува най-добре с експеримента е $0.01\times\text{CMC} \le c_{1\infty} \le 0.1\times\text{CMC}$.

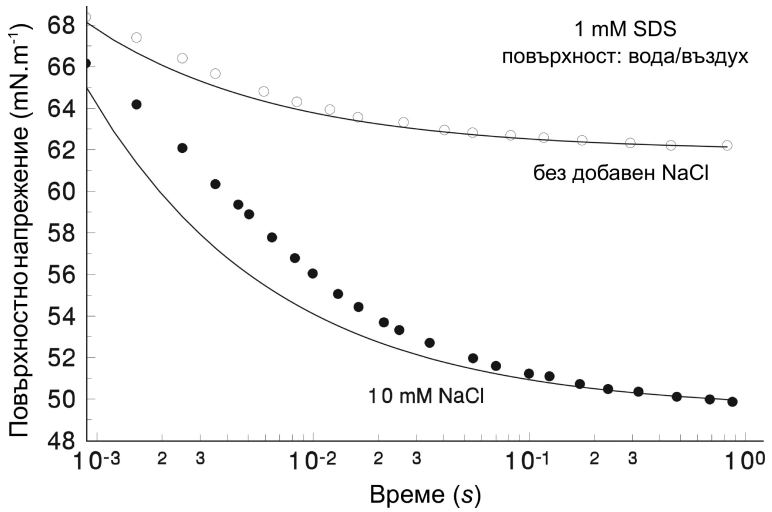
7.6. Сравнение на теорията с точното числено решение

За да проверим адекватността на теоретичния модел и използваната от нас числена процедура, сравнихме резултати от асимптотичното решение с точното числено решение на задачата, направено от МакЛеод и Радке [28], които също са използвали за начални условия големи отклонения от равновесие, ур. 3.1. Тези автори са използвали термодинамичната теория на Борванкар и Васан [24], която се различава от теоретичния метод, изложен в тази

глава. Разликите са в два аспекта: (i) Свързването на противойони (наличието на слой на Щерн) е пренебрегнато, т.е. $K_2=0$ и $\Gamma_2=0$. (ii) Електричният принос в повърхностното напрежение е пресметнат с използване на равновесния израз, ур. 5.5, който води до пренебрегване на разликата между t_σ и t_1. В такъв случай е уместно сравняване на числените резултати от [28] със съответната дълговременна асимптотика

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

(виж ур. 4.6) където t_1 следва да се пресмята чрез ур. 4.7 за $K_2=0$ и $\Gamma_2=0$. Освен това следва да използваме стойностите на параметрите $K\equiv K_1$ и Γ_∞, които са определени в [24] чрез напасването на данни за изотермите на повърхностното напрежение за разтвори на SDS с 1, 10 и 0 mM добавен NaCl. Непрекъснатите линии на Фиг. 10 представляват числените резултати получени от ур. 7.4 с използване на гореспоменатите стойности на параметрите. Числените данни от Фиг. 17 в статията на МакЛеод и Радке [28], са представени с празни (без добавен NaCl) и запълнени кръгчета (10 mM NaCl). Съпоставката направена на Фигура 10 показва, че полученото асимптотично решение се съгласува много добре с численото решение от [28] при *големи* времена. Това показва, че ур. 7.4 наистина изразява



Фигура 10. Сравнение на асимптотиката на повърхностното напрежение от ур. 5.10 (с непрекъснатите линии), с точното числено решение на МакЛеод и Радке [28] (представено с точки), за две фиксирани концентрации на добавен NaCl: 0 и 115 mM.

дълговремената асимптотика; виж Фиг. 10.

Накрая, следва да отбележим, че ур. 7.4 бе използвано за да направим сравнение с наличните числени данни за точното решение (Фиг. 10). За извършване на сравнения с експериментални данни е препоръчително използването на ур. 5.10 (заедно с ур. 4.7 и 5.11), които отчитат приноса на свързването на противойони и релаксацията на двойния електричен слой.

8. Заключителни бележки

В тази глава разгледахме теоретичната задача за адсорбционната кинетика и релаксацията на повърхностното напрежение на разтвор на *йонно* ПАВ, като отчетохме ефектите от добавяне на неамфифилен електролит и свързването на противойони. Основен момент в теорията е налагането на *големи* отклонения от равновесие, които се дефинират като образуване на нова повърхност: в началния момент отсъства адсорбция на ПАВ и двоен електричен слой (ДЕС). След началното смущение, повърхността се оставя да релаксира. Зависимостта на σ от времето, би могла да се определи от решението на системата от частни диференциални уравнения, описваща електродифузията, адсорбцията и разпределението на електричното поле в обема на разтвора, уравнения 2.14–2.16. На практика обаче, задачата е нерешима в аналитичен вид поради нелинейния характер на електродифузионните уравнения, особено за големи отклонения от равновесие. Въпреки това е възможно намирането на асимптотично аналитично решение на системата при големи времена ($t \to \infty$), както това е направено в тази глава, виж уравнения 3.12, 3.13 и свързания с тях анализ. Въз основа на намереното асимптотично решение, получихме изрази за релаксационните времена на йоните на ПАВ и противойоните, t_1 и t_2, в термините на дифузионни коефициенти и термодинамични параметри на адсорбционния слой, виж ур. 4.6–4.8.

В допълнение към това, получихме израз за релаксационното време на повърхностното напрежение, t_σ, което се различава от адсорбционните релаксационни времена, t_1 и t_2, поради специфичния принос от релаксацията на смутения ДЕС, виж

уравнения 5.10–5.11 и процедурата за тяхното извеждане. Резултатите показват, че релаксационните времена в случая на *големи* начални смущения, t_1, t_2 и t_σ, са близки по стойност със съответните релаксационни времена при *малки* начални смущения, τ_1, τ_2 и τ_σ, ако параметъра λ е равен на 1, виж уравнения 4.8, 4.9 и 5.12. Изчисленията показват, че за експериментални системи (Фиг. 4) наистина имаме $\lambda \approx 1$. Следователно релаксационните времена не са чувствителни към големината на началното смущение. От тази гледна точка t_1, t_2 и t_σ могат да бъдат разглеждани като основни кинетични свойства на разтвори на йонни ПАВ.

Друг параметър, описващ релаксацията на повърхностното напрежение, е наклонът S_1 на асимптотичната зависимост на σ от $1/\sqrt{t}$ при $t \to \infty$. Следва да отбележим, че стойностите на S_1 могат да се определят експериментално. Установихме, че в случая на големи начални смущения, стойностите на наклона са свързани с тези на гибсовата еластичност, E_G ,чрез съотношението $S_1 = E_G\sqrt{t_\sigma/\pi}$, виж ур. 5.14. Дефиницията на гибсовата еластичност на адсорбционен монослой от йонно ПАВ, е обсъдена в раздел 6. Достигнахме до извода, че въпреки наличието на ДЕС, термодинамичната дефиниция на E_G за *йонни* ПАВ, е аналогична на тази за *нейонни*, виж уравнения 6.1, 6.3 и изразите в Табл. 1. Пресмятанията със стойности на параметрите на модела получени от анализ на експериментални данни показват, че стойността на E_G нараства силно с повишаване на концентрацията на електролит (напр. NaCl), виж ур. 6.5 и Фиг. 5.

За илюстративни пресмятания използвахме параметрите определени чрез напасването в [34] на данни на Таджима и съавтори [59, 60] за разтвори на TSDS с различни фиксирани концентрации на добавен NaCl. Напасването дава стойностите на параметрите K_1, K_2, Γ_∞ и β. С тяхна помощ пресметнахме релаксационните времена на адсорбцията и повърхностното напрежение, а също така и гибсовата еластичност и наклона S_1, виж Фигури 2–9. Получените числени резултати показват, че релаксационните времена следват съотношението $t_1 < t_2 < t_\sigma$, като за някои концентрации разликата между стойностите може да бъде цял порядък. Теорията предсказва, че добавянето на електролит ускорява релаксацията на повърхностното

напрежение при високи концентрации на ПАВ, но я намалява при ниски концентрации (Фиг. 8). От друга страна, стойностите на гибсовата еластичност E_G и на асимптотичния наклон S_1 нарастват с увеличението на концентрацията на добавен електролит при всички обемни концентрации на ПАВ под СМС (Фиг. 5 и 9). Възможностите за сравнение на теорията с експеримента са обсъдени в раздели 5.2 и 7.5. Получените асимптотични изрази, са проверени чрез сравнение с точното числено решение на електродифузионната задача и е получено много добро съответствие между двете решения при големи времена, където са валидни асимптотичните изрази (Фиг. 10).

Резултатите могат да бъдат приложени за интерпретиране на експериментални данни за повърхностното напрежение при обемни концентрации на ПАВ под СМС, при различни концентрации на добавен електролит. Резултатите могат да се използват и за теоретичен анализ на динамични процеси в пени, емулсии и суспензии, които са придружени от адсорбция на йонни ПАВ. В частност, коалесценцията на мехурчета или капки в ранните стадии на получаването на филм или емулсия, се очаква да бъде чувствителна към степента на насищане на новосъздадените повърхности с ПАВ, а оттам и към релаксационното време на адсорбция.

Приложение А: Релаксация на адсорбцията

Най-напред изразяваме $\exp(-y)$ чрез ур. 2.13 и резултата заместваме в ур. 3.23 за $i = 1$. След известни алгебрични преобразования получаваме:

$$F_1 = \frac{1-\exp\left(-\phi^{(e)}\right)}{1-\exp\left(-\phi_s^{(e)}\right)} \tag{A.1}$$

Диференцирането на ур. А.1 дава:

$$\frac{dF_1}{dy} = \frac{\exp\left(-\phi^{(e)}\right)}{1-\zeta^2}\frac{d\phi^{(e)}}{dy} \tag{A.2}$$

където величината ζ е дефинирана с ур. 2.26. По подобен начин, диференцирането на ур. 3.23 и 3.24, и пренебрегването на членовете от висок порядък при $s \to 0$, води до:

$$\frac{dF_2}{dy} = -\frac{\exp\left(-\phi^{(e)}\right)\exp\left(-\beta^2 y\right)}{1+\zeta^2+2\beta_2\zeta}\left(\frac{d\phi^{(e)}}{dy}+2\beta_2\right)+O(s) \tag{A.3}$$

$$\frac{dF_3}{dy} = -\beta_3 \exp\left(-\phi^{(e)}\right)\exp\left(-\beta_3 y\right)+O(s) \tag{A.4}$$

За получаването на ур. A.3 и A.4 използвахме и ур. 3.19. По-нататък следва да определим интеграционните константи A_1, A_2 и A_3 в уравнения 3.20–3.22. За целта, като се има предвид ур. 3.14, заместваме уравнения 3.17 (за $i = 3$) и 3.22 в граничното условие 4.5, като по този начин получаваме израз за A_3:

$$A_3 = (1-\eta)\left(A_2 - A_1\right) + 2(1-\eta)(1-\zeta) \tag{A.5}$$

За да определим A_1 и A_2, ур. 3.17 (за $i = 1, 2$), 3.20 и 3.21, се заместват в граничното условие 4.4. След това, с отчитане на ур. 3.14, 3.23 и 3.24, получаваме изразите:

$$s\left(g_{11}\tilde{C}_{1s} + g_{12}\tilde{C}_{2s}\right) + \frac{\kappa\Gamma_1^{(e)}}{c_{2\infty}} = A_2 - A_1 + 2\eta(1-\zeta) \tag{A.6}$$

$$s\left(g_{21}\tilde{C}_{1s} + g_{22}\tilde{C}_{2s}\right) + \frac{\kappa\Gamma_2^{(e)}}{c_{2\infty}} = \left(A_2 + A_1\right)\frac{1}{\zeta^2} + 2\eta\left(1-\frac{1}{\zeta}\right) \tag{A.7}$$

A_i се търси като асимптотично развитие за $s \to 0$:

$$A_i = A_{i0} + A_{i1}\sqrt{s} + O(s) \qquad (i = 1,2,3) \tag{A.8}$$

Предвид ур. 2.26, уравнението на Гуи, ур. 2.10, може да бъде представено във вида

$$\Gamma_1^{(e)} - \Gamma_2^{(e)} = \frac{2c_{2\infty}}{\kappa}\left(\frac{1}{\zeta} - \zeta\right) \tag{A.9}$$

Комбинирането на уравнения А.6–А.9 позволява да определим коефициентите A_{10} и A_{20}:

$$A_{10}=\frac{1}{2}\left(1-\zeta^2\right)b \qquad\qquad A_{20}=\frac{1}{2}\left(1+\zeta^2\right)b \tag{A.10}$$

където

$$b\equiv 2\left(1-\zeta\right)-\frac{\kappa\,\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}{c_{2\infty}} \qquad \text{(големи отклонения)} \tag{A.11}$$

Чрез заместването на уравнения 3.17 и 3.18 в линеаризираното ур. 3.10, може да се покаже, че развитието на $\tilde{C}_i^{(\mathrm{nh})}(y,s)$ за малки s има вида

$$\tilde{C}_i^{(\mathrm{nh})}(y,s)=\tilde{C}_{i0}^{(\mathrm{nh})}(y)+O(s) \tag{A.12}$$

За хомогенната част на $\tilde{C}_i$, ур. 3.7 се свежда до

$$s\,\tilde{C}_i^{(\mathrm{h})}=\frac{\partial J_i^{(\mathrm{h})}}{\partial y} \qquad (i = 1,2,3) \tag{A.13}$$

Като имаме предвид, че $\tilde{C}_{i\,\mathrm{s}}\equiv\tilde{C}_i\big|_{y=0}$, и използваме ур. А.8, А10, А.12 и А.13, от ур. А.6 и ур. А.7 получаваме система от две уравнения за A_{11} и A_{21}:

$$\frac{1}{\sqrt{s}}\left(g_{11}\frac{dJ_1^{(\mathrm{h})}}{dy}+g_{12}\frac{dJ_2^{(\mathrm{h})}}{dy}\right)_{y=0}=A_{21}-A_{11} \tag{A.14}$$

$$\frac{\zeta^2}{\sqrt{s}}\left(g_{21}\frac{dJ_1^{(\mathrm{h})}}{dy}+g_{22}\frac{dJ_2^{(\mathrm{h})}}{dy}\right)_{y=0}=A_{21}+A_{11} \tag{A.15}$$

Изваждането на ур. А.15 от ур. А.14 дава

$$\left[\left(g_{11}-g_{21}\right)\frac{dJ_1^{(\mathrm{h})}}{dy}+\left(g_{12}-g_{22}\right)\frac{dJ_2^{(\mathrm{h})}}{dy}\right]_{y=0}=-\frac{1+\zeta^2}{\zeta^2}B\sqrt{s} \tag{A.16}$$

където

$$B \equiv A_{11} + A_{21}\frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2} \tag{A.17}$$

По-нататък пресмятаме производната $\left(dJ_i^{(\mathrm{h})}/dy\right)_{y=0}$ чрез диференциране на уравнения 3.20–3.21 и заместваме ур. A.2–A.4, A.8 и A.17:

$$\left(\frac{dJ_1^{(\mathrm{h})}}{dy}\right)_{y=0} = \eta B\sqrt{s} - \frac{4A_{20}\beta_2\zeta^2\eta}{\left(1+\zeta^2\right)^2} - A_{30}\beta_3\zeta^2 \tag{A.18}$$

$$\left(\frac{dJ_2^{(\mathrm{h})}}{dy}\right)_{y=0} = -\frac{B\sqrt{s}}{\zeta^3} - \frac{4A_{20}\beta_2}{\left(1+\zeta^2\right)^2} \tag{A.19}$$

Коефициентът B се определя чрез заместване на уравнения A.18 и A.19 в ур. A.16, и отчитане на дефинициите за β_2 и β_3 дадени от ур. 3.25:

$$B = -\frac{\sqrt{D}}{p\kappa}\left\{\frac{2qb\zeta^2}{1+\zeta^2}\left[\eta\zeta^2\left(g_{11}-g_{21}\right)+g_{12}-g_{22}\right]+A_{30}h\zeta^4\left(g_{11}+g_{21}\right)\right\} \tag{A.20}$$

където p се дефинира от ур. 2.24. Комбинирането на уравнения A.5 и A.10, заедно с ур. A. 8, дава:

$$A_{30} = \left(1-\eta\right)\frac{\kappa\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}{c_{2\infty}} \tag{A.21}$$

След това заместваме ур. A.20 и A.21 в ур. A.18 и A.19 за да определим $\left(dJ_i^{(\mathrm{h})}/dy\right)_{y=0}$ и получения резултат заместваме в ур. A.13 за да намерим $\tilde{C}_{i\mathrm{s}}^{(\mathrm{h})}$. След това, ур. A.12 и 3.15 заместваме в ур. 4.2 и след известни преобразувания достигаме до:

$$\Delta\tilde{\Gamma}_i = -\Gamma_1^{(\mathrm{e})}\sqrt{D}\frac{1}{s}\left[a_1^{(i)}\sqrt{s}+a_2^{(i)}s+O\left(s^{3/2}\right)\right] \qquad (i = 1,2) \tag{A.22}$$

в който

$$a_1^{(i)}=\frac{2q}{p\kappa}\left[1-\frac{2c_{2\infty}}{\kappa\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}(1-\zeta)\right]\left(\eta\zeta^2 g_{i1}+g_{i2}+\eta\zeta g\right)+(1-\eta)\frac{h\zeta}{p\kappa}\left[g_{i1}\zeta\left(1+\zeta^2\right)+g\right] \tag{A.23}$$

Точният вид на $a_2^{(i)}$ не е важен, поради следната математическа теорема [6]. Ако развитието в ред на функцията $F(s)$ при $s\to 0$ е

$$F(s)=\frac{1}{s}\left(a_0+a_1 s^{1/2}+a_2 s+a_3 s^{3/2}+\ldots\right)=\frac{1}{s}\sum_{i=0}^{\infty} a_i s^{i/2} \tag{A.24}$$

тогава при $t\to\infty$ нейния лапласов оригинал, $f(t)$, има следното асимптотично развитие [6]

$$f(t)=a_0+\frac{1}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}(-1)^j\Gamma\left(j+\tfrac{1}{2}\right)\frac{a_{2j+1}}{t^{j+1/2}} \tag{A.25}$$

където Γ означава гама функция [4–6]. Членовете, пропорционални на a_2, a_4, a_6, … в ур. А. 24 не присъстват в ур. А.25. Следователно с отчитане на уравнения 3.2, А.24 и А.25, обратното лапласово преобразуване на Лаплас на ур. А.22 дава:

$$\Delta\Gamma_i=-\Gamma_i^{(\mathrm{e})}\sqrt{\frac{t_i}{\pi t}}+O\left(t^{-3/2}\right) \tag{A.26}$$

$$\sqrt{t_i}\equiv a_1^{(i)} \qquad (i=1,2) \tag{A.27}$$

За получаването на ур. 4.7 от уравнения А.23 и А.27, използваме дефинициите 2.27 и 4.8, и това че от уравнението на Гуи, А.9, следва изразът:

$$1-\frac{2c_{2\infty}}{\kappa\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}(1-\zeta)=\frac{1}{1+\zeta}\left(1+\zeta\frac{\Gamma_2^{(\mathrm{e})}}{\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}\right)=\lambda \tag{A.28}$$

Трябва да отбележим, че ур. А.26 е идентично с ур. 4.6. По-нататък, за получаването на ур. 3.12, уравнения 3.20–3.22 се заместват в ур. А.13. Оттам получаваме:

$$\tilde{C}_1^{(\mathrm{h})}=\frac{1}{s}\left(-\eta A_1\frac{\partial F_1}{\partial y}+\eta A_2\frac{\partial F_2}{\partial y}+\eta A_3\frac{\partial F_3}{\partial y}+O(s)\right) \tag{A.29}$$

$$\tilde{C}_2^{(\mathrm{h})}=\frac{1}{s}\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(A_1F_1+A_2F_2\right)\exp\left(\phi^{(e)}\right)+O(s)\right] \tag{A.30}$$

$$\tilde{C}_3^{(\mathrm{h})}=\frac{1}{s}\left[(\eta-1)A_1\frac{\partial F_1}{\partial y}+(1-\eta)A_2\frac{\partial F_2}{\partial y}-A_3\frac{\partial F_3}{\partial y}+O(s)\right] \tag{A.31}$$

В получените уравнения А.29–А.31, заместваме уравненията А.2–А.4 и след кратки математически преобразувания, достигаме до израза:

$$\tilde{C}_i^{(\mathrm{h})}(y,s)=b_i(y)\sqrt{\frac{\pi D}{s}}+O(1) \qquad (i = 1,2,3) \tag{A.32}$$

в който $b_i(y)$ са независими от s коефициенти. Точният вид на израза за $b_i(y)$ не е от значение за следващия анализ. Тъй като $\tilde{C}_i(y,s)=\tilde{C}_i^{(\mathrm{h})}+\tilde{C}_i^{(\mathrm{nh})}$, обратното лапласово преобразувание на $\tilde{C}_i(y,s)$ се извършва с използване на ур. А.12 и А.32, и теоремата А.24–А.25:

$$C_i(y,t)=b_i(y)\sqrt{\frac{1}{t}}+O\left(t^{-3/2}\right) \qquad (i = 1,2,3;\ t\to\infty) \tag{A.33}$$

От ур. 3.8, 3.14–3.16 и 3.20–3.23 следва, че

$$s\frac{\partial\tilde{\Phi}^{(\mathrm{h})}}{\partial y}=\frac{1}{2}\left(J_2^{(\mathrm{h})}-J_1^{(\mathrm{h})}-J_3^{(\mathrm{h})}\right)=\frac{1}{2}\left[A_1F_1-A_2F_2+\left(A_1F_1+A_2F_2\right)\exp\left(\phi^{(\mathrm{e})}\right)\right] \tag{A.34}$$

Заместването на ур. 3.23, А.1 и А.8, и развитието в ред по малки стойности на s, дава:

$$\frac{\partial\tilde{\Phi}^{(\mathrm{h})}}{\partial y}(y,s)=u(y)\sqrt{\frac{\pi D}{s}}+O(1) \tag{A.35}$$

където $u(y)$ е коефициент независещ от s. Като се има предвид, че $\tilde{\Phi}(y,s)=\tilde{\Phi}^{(\mathrm{h})}+\tilde{\Phi}^{(\mathrm{nh})}$, може да бъде намерена обратната лапласова трансформация на $\partial\tilde{\Phi}^{(\mathrm{h})}/\partial y$, като се

използват ур. 3.18, А.35 и теоремата А.24–А.25:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial y}=\frac{u(y)}{\sqrt{t}}+O\left(t^{-3/2}\right) \qquad (t\to\infty) \qquad \text{(A.36)}$$

Комбинирането на ур. А.33 и А.36 позволява да получим дълговременатa асимптотика за нелинейните членове в ур. 3.4:

$$C_i\frac{\partial \Phi}{\partial y}=\frac{b_i(y)u(y)}{t}+O\left(t^{-2}\right) \qquad (t\to\infty) \qquad \text{(A.37)}$$

Накрая, обратното преобразувание на Лаплас на ур. А.37 с отчитане на ур. 3.11, води до:

$$N_i=\boldsymbol{L}\left[C_i\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right]=b_i u\ln(s)+O(1) \qquad (s\to 0) \qquad \text{(A.38)}$$

Приложение B: Релаксация на повърхностното напрежение

Прилагането на интегралното преобразувание на Лаплас върху ур. 5.7, дава:

$$\Delta\tilde{\sigma}_{\mathrm{d}}(s)=-\frac{4}{\kappa}kTc_{2\infty}Q \qquad Q\equiv\int_0^\infty\frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy}\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial y}dy \qquad \text{(B.1)}$$

в което $\Delta\tilde{\sigma}_{\mathrm{d}}\equiv\boldsymbol{L}\left[\Delta\sigma_{\mathrm{d}}\right]$. Производната $\partial\tilde{\Phi}/\partial y$ в ур. B.1 може да бъде изразена с помощта на ур. 3.16, 3.18 и А.34:

$$Q=\frac{1}{2}\int_0^\infty\frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy}\left(J_2^{(\mathrm{h})}-J_1^{(\mathrm{h})}-J_3^{(\mathrm{h})}\right)dy+O(s) \qquad \text{(B.2)}$$

Чрез интегриране по части на интеграла в ур. B.2, заместване на $dJ_i^{(\mathrm{h})}/dy$ от ур.А.13 и отчитането на факта, че $J_3|_{y=0}=0$, виж ур. 4.5, се получава следния израз за Q:

$$Q=-\frac{1}{2s}\left[\phi_s^{(\mathrm{e})}\left(J_2^{(\mathrm{h})}-J_1^{(\mathrm{h})}\right)+s\int_0^\infty \phi^{(\mathrm{e})}\left(\tilde{C}_2^{(\mathrm{h})}-\tilde{C}_1^{(\mathrm{h})}-\tilde{C}_3^{(\mathrm{h})}\right)dy\right]+O(s) \tag{B.3}$$

Уравнения B.2 и B.3 имат една и съща форма и за *малки* и за *големи* отклонения от равновесие, виж уравнения 72 и 79 в [39]. В [39] е пренебрегнат интегралния член в ур. B.3 за $s\to 0$, но по-късно установихме, че понякога този член може да е съизмерим с първия член в скобите на ур. B.3. По тази причина тук е описана по-строга, но и по-дълга асимптотична процедура, приложима както за *малки*, така и за *големи* отклонения от равновесие.

Най-напред с помощта на ур. A.34, преобразуваме ур. B.2:

$$Q=\frac{A_1}{2s}Q_1+\frac{A_2}{2s}Q_2 \tag{B.4}$$

$$Q_1\equiv\int_0^\infty \frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy}\left[\exp\left(\phi^{(\mathrm{e})}\right)+1\right]F_1\,dy \tag{B.5}$$

$$Q_2\equiv\int_0^\infty \frac{d\phi^{(\mathrm{e})}}{dy}\left[\exp\left(\phi^{(\mathrm{e})}\right)+1\right]F_2\,dy \tag{B.6}$$

След това F_1 от ур. A.1 заместваме в ур. B.5 и след интегриране получаваме:

$$Q_1=-\frac{1-\zeta^2}{\zeta^2} \tag{B.7}$$

където величината ζ е дефинирана чрез ур. 2.26. По-нататък от ур. B.6 изключваме F_2 като използваме ур. 3.23 и с интегриране по части намираме израз за Q_2:

$$Q_2=-\frac{\frac{1}{\zeta^2}+\zeta^2+4\beta_2\left(\frac{1}{\zeta}+\zeta\right)-Q_3}{1+2\zeta\beta_2+\zeta^2} \tag{B.8}$$

в който

$$Q_3 \equiv 2\beta_2 \int_0^\infty \left[\cosh\left(\phi^{(e)}\right) + 4\beta_2 \cosh\left(\frac{\phi^{(e)}}{2}\right)\right] \exp\left(-\beta_2 y\right) dy \tag{B.9}$$

Като отчетем ур. 3.19, получаваме

$$\cosh\left(\phi^{(e)}\right) = 1 + 2\sinh^2\left(\frac{\phi^{(e)}}{2}\right) = 1 - \frac{d\phi^{(e)}}{dy}\sinh\left(\frac{\phi^{(e)}}{2}\right) \tag{B.10}$$

Заместваме ур. B.10 в ур. B.9 и интегрираме по части члена съдържащ $d\phi^{(e)}/dy$:

$$Q_3 = 2 + 2\beta_2\left(\frac{1}{\zeta} + \zeta + 2\right) + 8\beta_2^2 \int_0^\infty \sinh^2\left(\frac{\phi^{(e)}}{4}\right) \exp\left(-\beta_2 y\right) dy \tag{B.11}$$

Тъй като $\beta_2 = q\sqrt{D_1 s}$, виж ур. 3.25, то β_2 е малък параметър при $s \to 0$ и интегралният член в ур. B.11 е от по-висок порядък и следователно пренебрежим. След комбиниране на уравнения B.4, B.7, B.8 и B.11 получаваме, че при $s \to 0$

$$Q = -\left(\frac{1}{\zeta^2} - 1\right)\frac{A_1}{2s} - \frac{\left(1-\zeta^2\right)^2 + 2\beta_2\left(1-\zeta\right)^2\zeta}{\left(1 + 2\zeta\beta_2 + \zeta^2\right)\zeta^2}\frac{A_2}{2s} + O(1) \tag{B.12}$$

С помощта на уравнения A.8 и A.10, ур. B.12 може да бъде пренаписано във вида:

$$Q = \frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2}\left[\left(A_{21} - A_{11}\right) - \left(A_{21} + A_{11}\right)\frac{1}{\zeta^2}\right]\frac{1}{2\sqrt{s}} - \frac{\left(1-\zeta\right)^2}{1+\zeta^2}\frac{b\beta_2}{s} + O(1) \tag{B.13}$$

От ур. A.11 и A.28 за случая на големи начални отклонения получаваме:

$$b \equiv -\frac{\kappa\Gamma_1^{(e)}}{c_{2\infty}}\lambda \qquad \text{(големи смущения)} \tag{B.14a}$$

а за случая на малки [39]:

$$b \equiv \frac{\kappa}{c_{2\infty}}\left(\Gamma_1\big|_{t=0} - \Gamma_1^{(e)}\right) \qquad \text{(малки смущения)} \tag{B.14b}$$

Уравненията А.6 и А.7 могат да бъдат представени в следната еквивалентна форма:

$$\sqrt{s}\frac{\kappa\,\Delta\tilde{\Gamma}_1}{c_{2\infty}}=A_{21}-A_{11} \tag{B.15}$$

$$\sqrt{s}\frac{\kappa\,\Delta\tilde{\Gamma}_2}{c_{2\infty}}=\left(A_{21}+A_{11}\right)\frac{1}{\zeta^2} \tag{B.16}$$

за получаването на която са използвани уравнения 4.2, А.8, А.10 и А.11. Уравнения В.15 и В.16 са валидни както за *големи*, така и за *малки* начални отклонения. Следва заместване на ур. 3.25, В.15 и В.16 в ур. В.13:

$$Q=\frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2}\left(\Delta\tilde{\Gamma}_1-\Delta\tilde{\Gamma}_2\right)\frac{\kappa}{2c_{2\infty}}-\frac{(1-\zeta)^2}{1+\zeta^2}\frac{bq\sqrt{D_1}}{\sqrt{s}}+O(1) \tag{B.17}$$

С отчитане на ур. 2.26, получаваме:

$$\frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2}=\tanh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{2}\right) \qquad \frac{(1-\zeta)^2}{1+\zeta^2}=\tanh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{2}\right)\tanh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{4}\right) \tag{B.18}$$

И накрая, чрез комбиниране на уравнения В.1, В.17 и В.18, и прилагане на обратното преобразуване на Лаплас, достигаме до израза:

$$\Delta\sigma_d=-2kT\left[\Delta\Gamma_1-\Delta\Gamma_2-\frac{2bqc_{2\infty}}{\kappa^2\sqrt{t}}\tanh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{4}\right)\right]\tanh\left(\frac{\phi_s^{(e)}}{2}\right) \tag{B.19}$$

Заместването на ур. В.14а в ур. В.19 води до ур. 5.8. Същото заместване, но с използване на уравнения 2.21, 5.3 и 5.6, дава ур. 2.32.

Литература

1. Dukhin, S. S.; Kretzschmar, G.; Miller, R. *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*; Elsevier: Amsterdam, 1995.
2. Fainerman, V. B.; Khodos, S. R.; Pomazova, L. N. *Kolloidn. Zh. (Russia)* **1991**, *53*, 702.
3. Sutherland, K. *Austr. J. Sci. Res. Ser. A* **1952**, *5*, 683.
4. Janke, E.; Emde, F.; Lösch, F. *Tables of Higher Functions*; McGraw-Hill: New York, 1960.
5. Abramowitz, M.; Stegun, I.A. *Handbook of Mathematical Functions*; Dover: New York, 1965.
6. Korn, G. A.; Korn, T. M. *Mathematical Handbook*; McGraw-Hill: New York, 1968.
7. Loglio, G.; Rillaerts, E.; Joos, P. *Colloid Polym. Sci.* **1981**, *259*, 1221.
8. Miller, R. *Colloid Polym. Sci*. **1981**, *259*, 375.
9. Rakita, Y. M.; Fainerman, V.B.; Zadara, V. M. *Zh. Fiz. Khim*. **1986**, *60*, 376.
10. Kralchevsky, P. A.; Radkov, Y. S.; Denkov, N. D. *J. Colloid Interface Sci*. **1993**, *161*, 361.
11. Danov, K. D.; Vlahovska, P. M.; Horozov, T. S.; Dushkin, C. D.; Kralchevsky, P. A.; Mehreteab, A.; Broze, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 223.
12. Hansen, R. S. *J. Chem. Phys.* **1960**, *64*, 637.
13. van den Bogaert, R.; Joos, P. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2244.
14. Rillaerts, E.; Joos, P. *J. Chem. Phys.* **1982**, *96*, 3471.
15. Miller, R.; Kretzschmar, G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *37*, 97.
16. Fainerman, V. B.; Makievski, A. V.; Miller, R. *Colloids Surf. A* **1994**, *87*, 61.
17. Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B. In *Handbook of Detergents, Part A: Properties*; Broze, G., Ed.; Marcel Dekker, New York, 1999; p. 303.
18. Filippov, L. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *164*, 471.
19. Bonfilon, A.; Sicoli, F.; Langevin, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 497.
20. Dukhin, S.; Miller, R.; Kretzschmar, G. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 335.
21. Dukhin, S.; Miller, R.; Kretzschmar, G. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 420.
22. Dukhin, S.; Miller, R. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 923.
23. Dukhin, S.; Miller, R. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 548.
24. Borwankar, R. P.; Wasan, D. T. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 1323.
25. Johnson, D. O.; Stebe, K. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 21.
26. Johnson, D. O.; Stebe, K. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *182*, 526.
27. Bonfillon, A.; Langevin, D. *Langmuir* **1994**, *10*, 2965.
28. MacLeod, C.; Radke, C. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 2965.
29. Stern, O. *Ztschr. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508.

30. Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*; Academic Press: London, 1963; Chapter 1.

31. Cross, A. W.; Jayson, G. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *162*, 45.

32. Johnson, S. B.; Drummond, S. J.; Scales, P. J.; Nishimura, S. *Langmuir* **1995**, *11*, 2367.

33. Alargova, R. G.; Danov, K. D.; Petkov, J. T.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 5544.

34. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Broze, G.; Mehreteab, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 2351.

35. Vassilieff, C. S.; Tenchov, B. G.; Grigorov, L. S.; Richmond, P. *J. Colloid Interface Sci*. **1983**, *93*, 8.

36. Derjaguin, B. V. *Theory of Stability of Colloids and Thin Films*; Plenum Press Consultants Bureau: New York, 1989; Chapter 7.

37. Ruckenstein, E.; Bhakta, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 4134.

38. Kalinin, V. V.; Radke, C. J. *Colloids Surf., A* **1996**, *114*, 337.

39. Danov, K. D.; Vlahovska, P. M.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G; Mehreteab, A. *Colloids Surf., A* **1999**, *156*, 389.

40. Overbeek, J. Th. G. In *Colloid Science, Vol. 1*; Kruyt, H. R. Ed.: Elsevier: Amsterdam, 1953; *J. Colloid Sci*. **1953**, *8*, 420.

41. Gouy, G. *J. Phys. Radium* **1910**, *9*, 457.

42. Chapman, D. L. *Phil. Mag.* **1913**, *25*, 475.

43. Kirkwood, J. G.; Oppenheim, I. *Chemical Thermodynamics*; McGraw-Hill: New York, 1961.

44. Hachisu, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 445.

45. Hall, D. G. In *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems;* Bloor, D. M., Wyn-Jones, E. Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1990; p. 857.

46. Hall, D. G. *Colloids Surf., A* **1994**, *90*, 285.

47. Lucassen-Reynders, E. H. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1777.

48. Bakker, G. *Kapillarität und Oberflächenspannung*; Handbuch der Experimentalphysik, Band 6. Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1928.

49. Joos, P.; van Hunsel, L. *Colloids Surf.* **1988**, *33*, 99.

50. Geeraerts, G., Ph.D. Thesis, Dept. of Chemistry, University of Antwerpen, 1994.

51. Geeraerts, G.; Joos, P. *Colloids Surf. A,* **1993**, *75*, 243.

52. Vlahovska, P. M.; Danov, K. D.; Mehreteab, A.; Broze, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *192*, 194.

53. Kamke, E. *Differentialgleichungen: Lösungsmethoden und Lösungen*, Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1959.

54. Davies, J. T. *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **1951**, *208*, 224.

55. Li, B.; Joos, P.; Horozov, T. *Colloids Surf. A,* **1995**, *94*, 85.

56. Tian, Y.; Holt, R. G.; Apfel, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 1.

57. Gibbs, J.W. *The Scientific Papers of J.W. Gibbs*, vol.1. Dover: New York, 1961.
58. Ozawa, A.; Minamisawa, A.; Sakai, K.; Takagi, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, L-1468.
59. Tajima, K.; Muramatsu, M.; Sasaki, T. *Bul. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 1991.
60. Tajima, K. *Bul. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 3063.