ИЗЛОЖЕНИЕ

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
Химически факултет
Катедра по Инженерна химия

Веселин Людмилов Колев

ВЛИЯНИЕ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ И ПРИМЕСИ ВЪРХУ АДСОРБЦИЯТА И МИЕЩОТО ДЕЙСТВИЕ НА ЙОННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

ДИСЕРТАЦИЯ

представена за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” по Специалност “Теоретична химия”, шифър 01.05.01

Научни ръководители: чл.-кор. проф. дфн Петър А. Кралчевски
и проф. дмн Красимир Д. Данов

София, 2010

ВЛИЯНИЕ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ И ПРИМЕСИ ВЪРХУ АДСОРБЦИЯТА И МИЕЩОТО ДЕЙСТВИЕ НА ЙОННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

Глава I: **Сравнение на адсорбционните изотерми на ван дер Ваалс и Фрумкин за натриев додецилсулфат при различни концентрации на добавен електролит**

Глава II: **Ефект от нейонни амфифилни примеси върху адсорбцията на йонни ПАВ на флуидни фазови граници**

Глава III: **Адсорбционна кинетика на йонни ПАВ след големи начални отклонения от равновесие. Ефект от повърхностната еластичност.**

Глава IV: **Определяне на адсорбцията на йонни ПАВ върху твърди частици чрез електрофоретични измервания: конкурентна адсорбция на противойони**

Глава V: **Спонтанно отделяне на маслени капки от твърда повърхност: основни характеристики**

Глава VI: **Движение на контактната линия при спонтанно отделяне на маслени капки от твърда повърхност: влияние на температурата, ПАВ и йонната сила**

Глава I: *Сравнение на адсорбционните изотерми на ван дер Ваалс и Фрумкин за натриев додецилсулфат при различни концентрации на добавен електролит*

ЦЕЛ

- ✔ **С помощта на теоретичните модели на Фрумин и ван дер Ваалс, да се опишат едновременно всички 11 експериментални изотерми на Таджима и съавт. и да се оцени съответствието между теория и експеримент.**

<u>Публикации:</u> **V. L. Kolev**, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Comparison of the van der Waals and Frumkin Adsorption Isotherms for Sodium Dodecyl Sulfate at Various Salt Concentrations. *Langmuir* **18** (2002) 9106-9109. **[брой цитати 14]**

Глава I: *Сравнение на адсорбционните изотерми ...*

ван дер Ваалс
(*нелокализирана адсорбция*)

Фрумкин
(*локализирана адсорбция*)

адсорбционна изотерма:

$$Ka_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right)$$

$$Ka_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left(-\frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right)$$

Γ_1 - *адсорбция на йоните на ПАВ*

β - *параметър на взаимодействие*

K - *адсорбционна константа*

$\Gamma_\infty = 1/\alpha$ - *максимална възможна адсорбция*

σ_a - принос на адсорбционния слой в повърхностното напрежение ($\sigma = \sigma_a + \sigma_d$):

$$\sigma_a = \sigma_0 - kT \frac{\Gamma_1}{1 - \Gamma_1/\Gamma_\infty} + \beta \Gamma_1^2$$

$$\sigma_a = \sigma_0 + kT\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty}\right) + \beta \Gamma_1^2$$

адсорбционна изотерма на Щерн:

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 \frac{K_2 a_{2s}}{K_1 + K_2 a_{2s}}$$

$$K_1 = \frac{\delta_1}{\Gamma_\infty} \exp\left(\frac{\Delta \mu_1^{(0)}}{kT}\right) \qquad \frac{K_2}{K_1} = \frac{\delta_2}{\Gamma_\infty} \exp\left(\frac{\Delta \mu_2^{(0)}}{kT}\right) \qquad K = K_1 + K_2 a_{2s}$$

Γ_2 - *адсорбция на противойоните*

K_1, K_2 - *адсорбционни константи на йоните на ПАВ и противойоните*

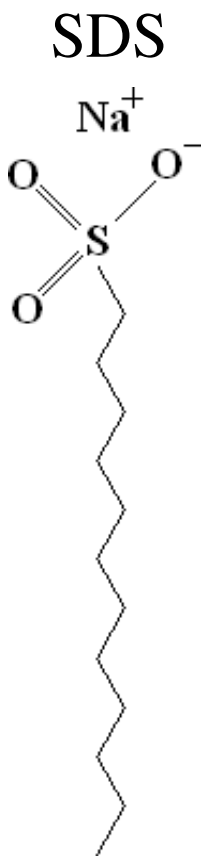
δ_1, δ_2 - *характерни надлъжни размери на йоните на ПАВ и противойоните*

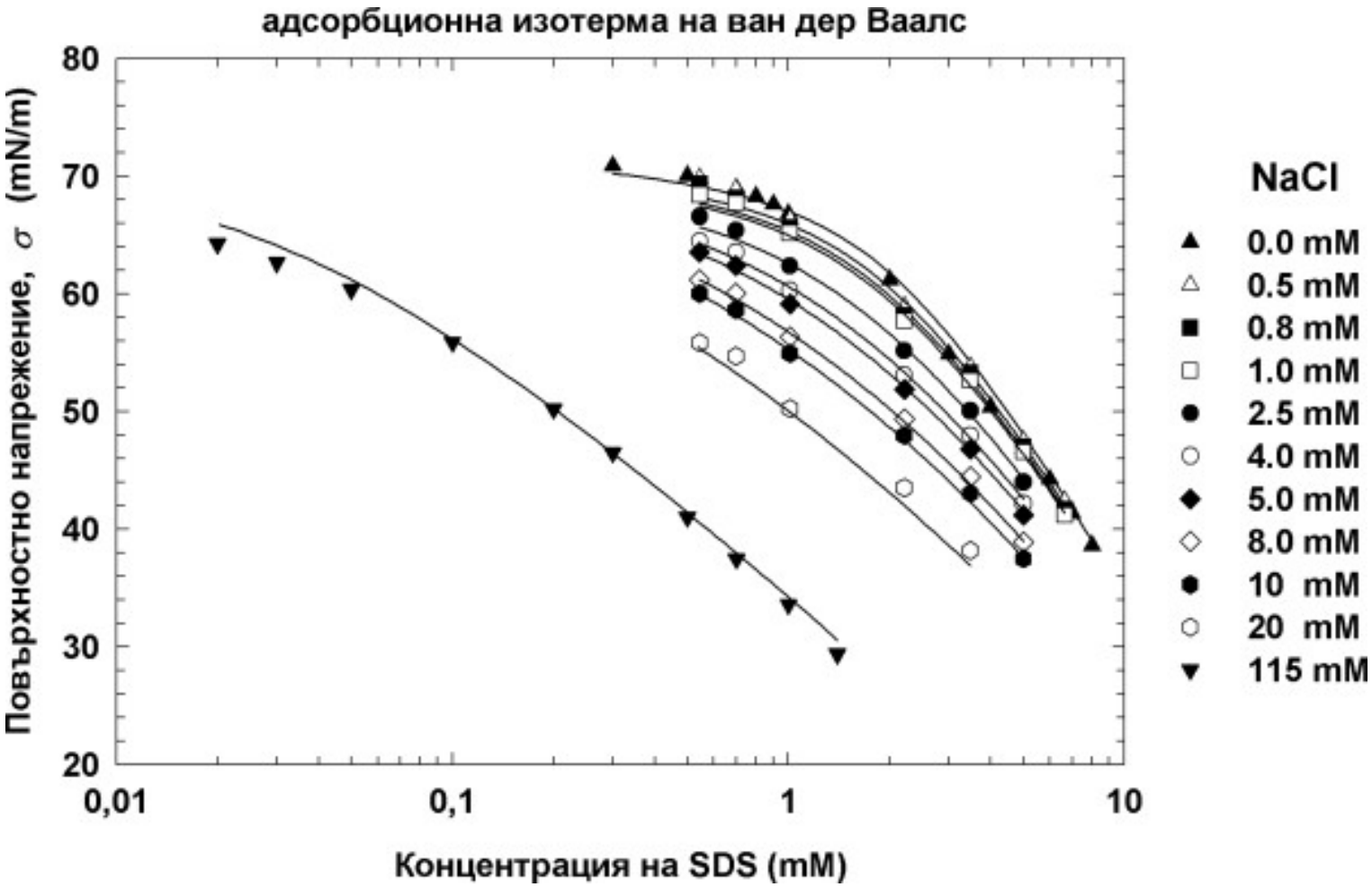
σ_d - принос на дифузния двоен електричен слой в повърхностното напрежение:

$$\sigma_d = -\frac{8}{\kappa_c} kT \sqrt{a_{2\infty}} \left[\cosh\left(\frac{Z_1 e \psi_s}{2kT}\right) - 1\right]$$

Глава I: *Сравнение на адсорбционните изотерми ...*

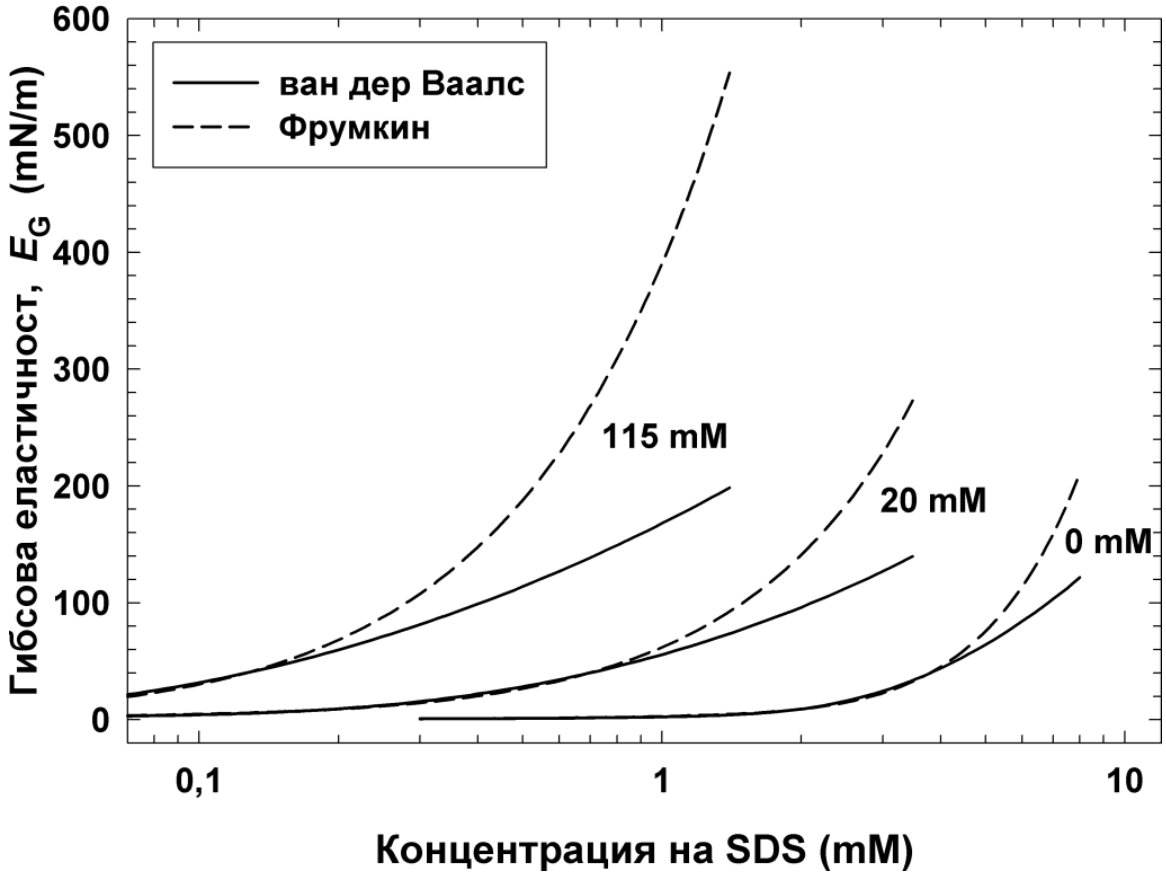
теоретични параметри в адсорбционните модели: $K_1, K_2, \Gamma_\infty, \beta$





Изчислените криви за моделите на ван дер Ваалс и Фрумкин са визуално неразличими!

изчислена гибсова еластичност



При високи обемни концентрации на ПАВ по-надеждни би следвало да са стойностите изчислени по <u>модела на ван дер Ваалс</u>, тъй като той е физически по-адекватен при описание на течни повърхности и дава

1) α = 29.8 Å^2 (равно на молекулното напречно сечение)

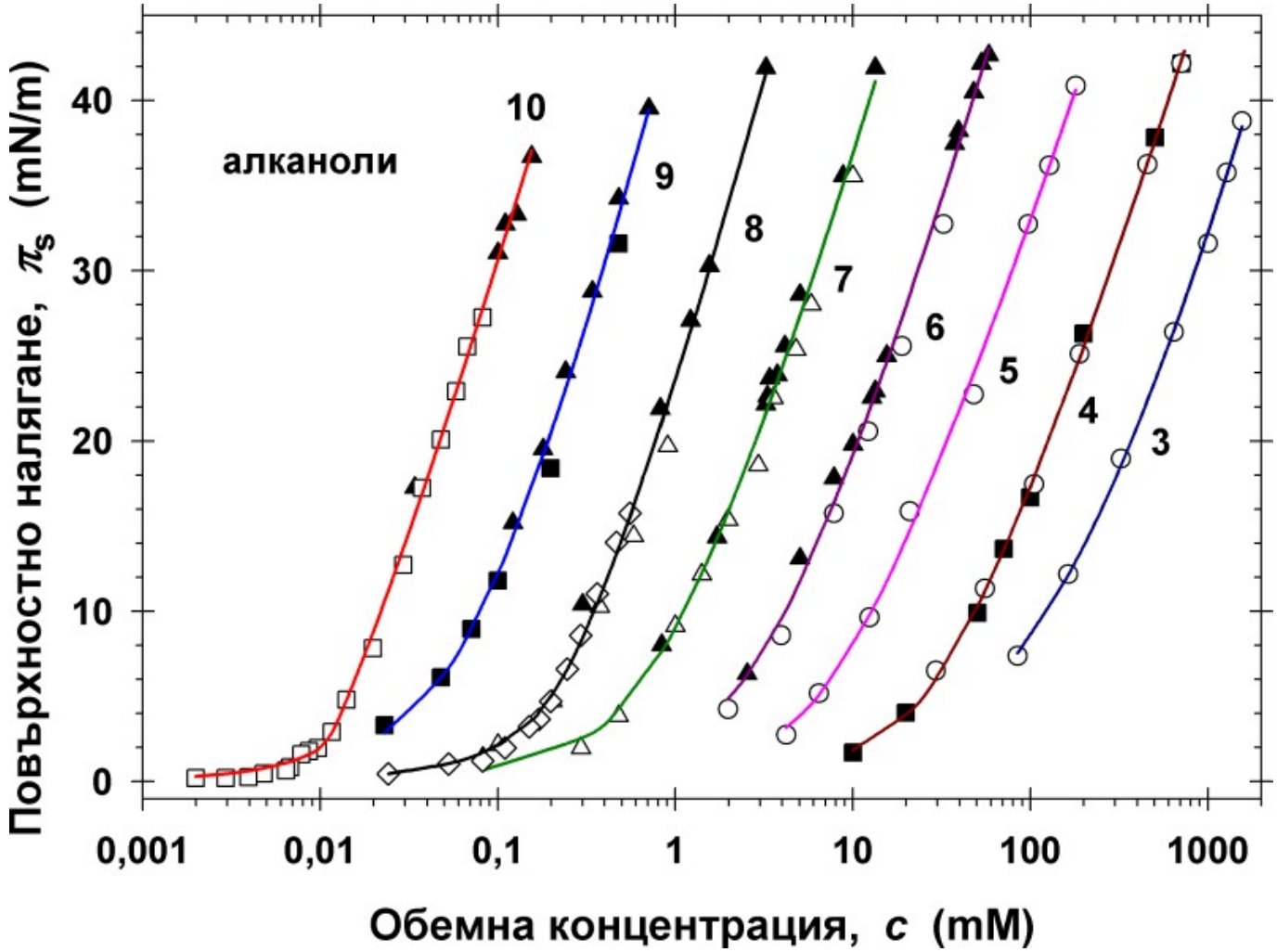
2) по-реалистични стойности за гибсовата еластичност

ЦЕЛ

- ✔ **Да се обобщи адсорбционният модел на ван дер Ваалс за случая на двукомпонентен адсорбционен слой, съставен от йонно и нейонно ПАВ, с отчитане свързването на противойони в слоя на Щерн**

Публикации: P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V. L. Kolev**, G. Broze and A.Mehreteab, Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 1. Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecanol. *Langmuir* **19** (2003) 5004-5018. **[брой цитати 21]**

описание на експерименталните данни за алканоли



- ✔ *точките представят експерименталните данни*
- ✔ *теоретични криви са прекарани след числената обработка на експерименталните данни с еднокомпонентен модел*
- ✔ *определените стойности на α практически съвпадат с молекулните напречни сечения*

адсорбционни изотерми:

$$K_1 a_{1s} = \frac{\alpha_{11}(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{11}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)}\right] - \frac{2}{kT}\left(\beta_{11}\Gamma_1 + \beta_{14}\Gamma_4\right)$$

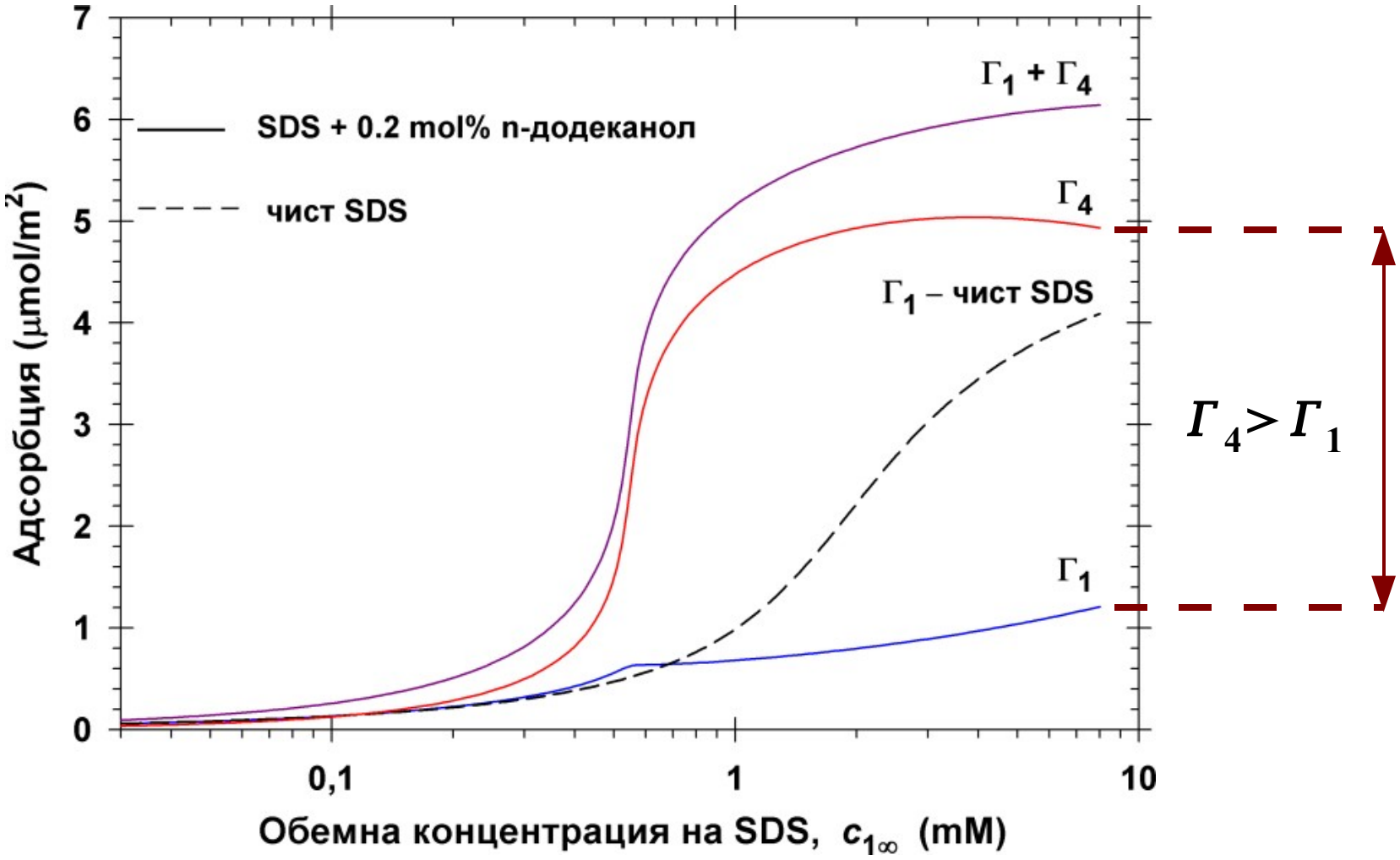
$$K_4 a_{4s} = \frac{\alpha_{44}\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{44}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} - \frac{2\beta_{14}\Gamma_1 + 2\beta_{44}\Gamma_4}{kT}\right]$$

$$K_i = \alpha_{ii}\delta_i \exp(E_i) \qquad E_i \equiv \frac{\Delta\mu_i^{(0)}}{kT}$$

Γ_4- *адсорбция на додеканола* K_4 - *адсорбционна константа на додеканола*

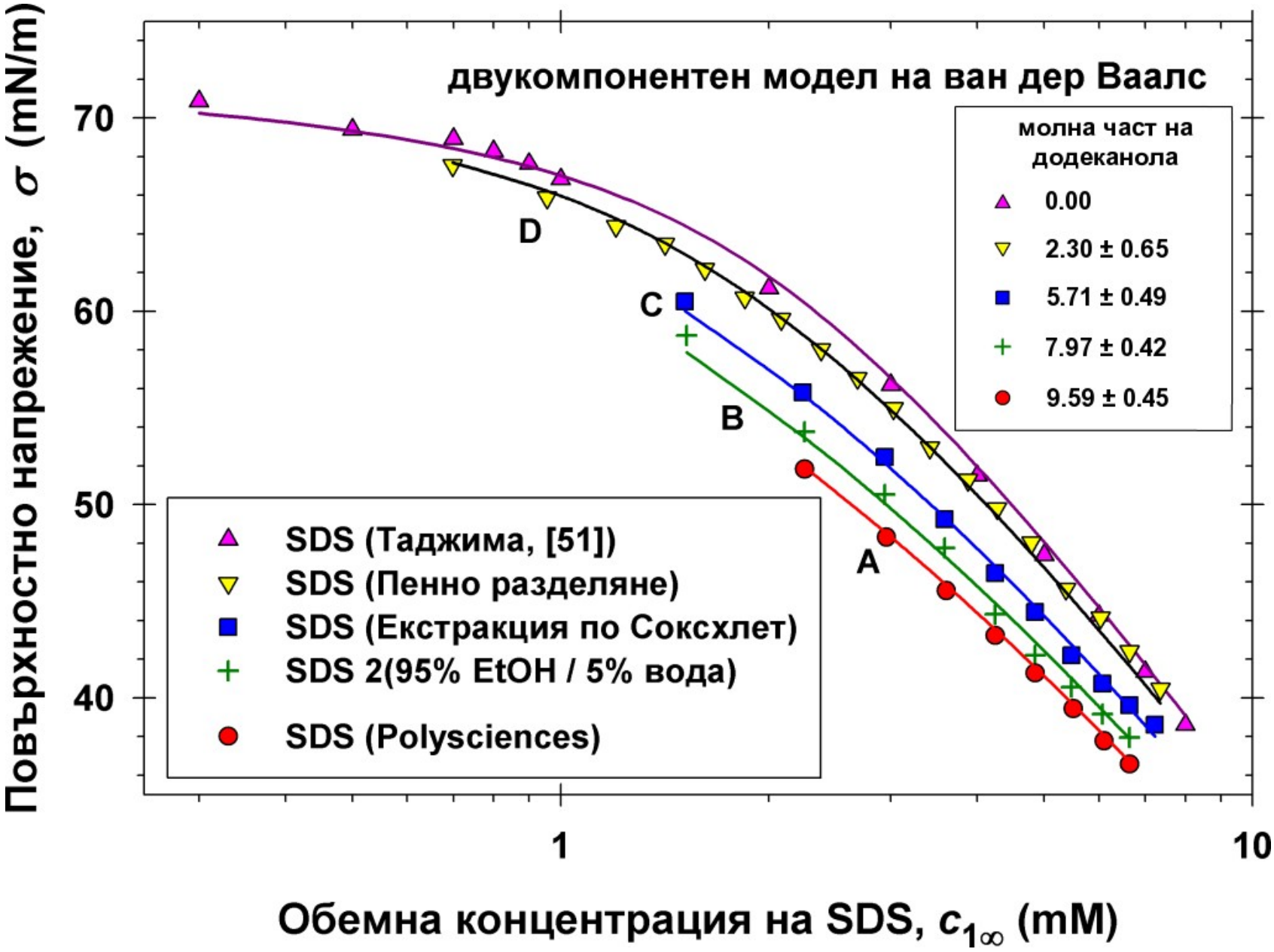
известни или изчисляеми параметри
α_{44} – *параметър за напасване*

изчислени адсорбции на компонентите



адсорбцията на йонно ПАВ на повърхността е силно подтисната от адсорбцията на додеканол

определяне на неизвестно количество додеканол в проби от SDS посредством използване на адсорбционните изотерми



Глава III: *Адсорбционна кинетика на йонни ПАВ след големи начални отклонения от равновесие. Ефект от повърхностата еластичност*

ЦЕЛИ

✔ **Да се разработи модел на релаксацията на повърхностното напрежение на разтвори на йонни ПАВ за <u>големи начални отклонения от равновесие</u> при концентрации под критичната концентрация на мицелообразуване.**

✔ **Да се получи аналитично асимптотично решение при големи времена.**

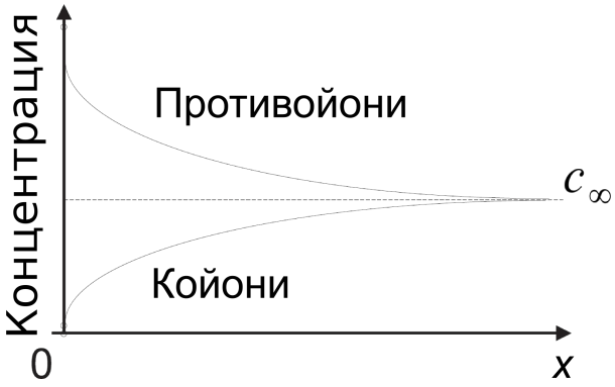
<u>Публикации:</u> K.D. Danov, **V.L. Kolev**, P.A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants after a Large Initial Perturbation. Effect of Surface Elasticity. *Langmuir* **16** (2000) 2942-2956. **[брой цитати 5]**

кинетика на адсорбцията: *електродифузионна задача*

електродифузионни уравнения: $(x>0, t>0)$

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

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i e}{kT} c_i \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) \quad (i=1,2)$$



$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon}\left[z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3\right]$$ **- уравнение Поасон**

$$\int_0^\infty \left(z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3\right) dx + z_1 \Gamma_1 + z_2 \Gamma_2 = 0$$ **- условие за електронеутралност**

начални условия:

$c_i(x,0) = c_{i\infty} \quad (i=1,2,3)$ **- хомогенно разпределение на йоните в обема**

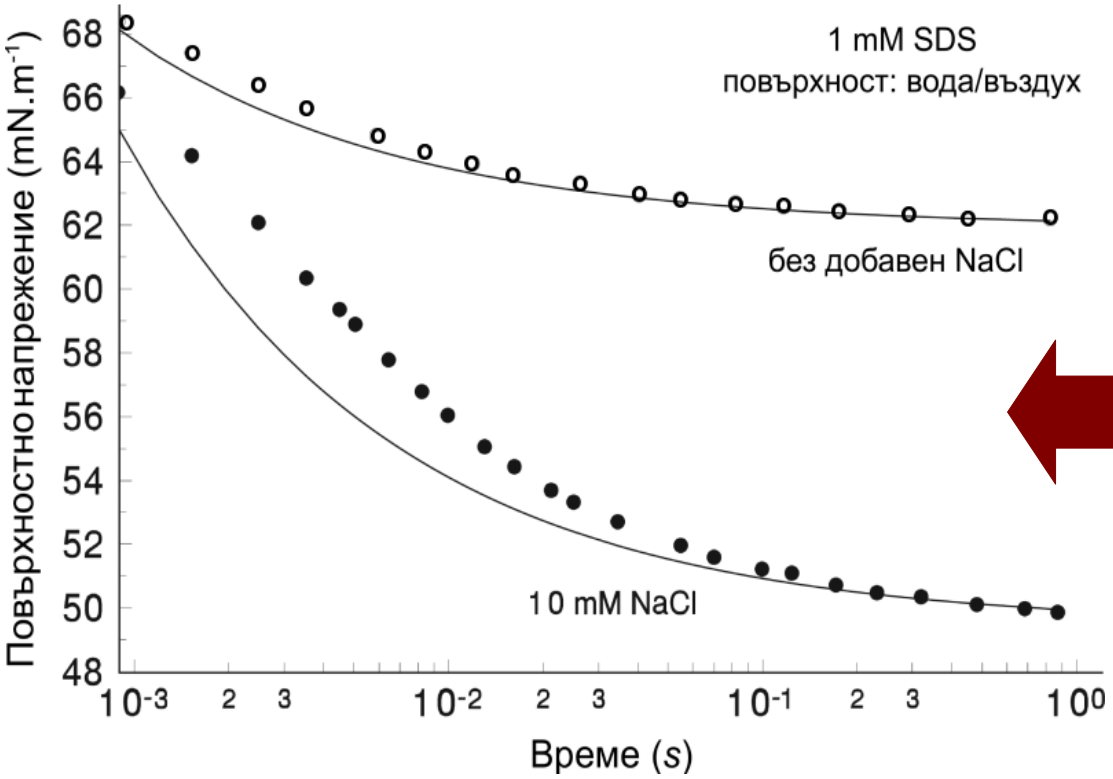
$\Gamma_i(0) = 0 \quad (i=1,2)$ **- липса на адсорбция**

$\psi(x,0) \equiv 0$ **- отсъствие на двоен електричен слой**

Глава III: Резултати и заключения

✔ **решихме асимптотично електродифузионната задача за разтвор на йонно ПАВ при големи времена и големи начални отклонения от равновесие, с отчитане присъствието в разтвора на добавен електролит и свързването на противойони;**

✔ **получихме аналитични изрази за релаксацията на адсорбцията и повърхностното напрежение;**



полученото асимптотично решение при големи времена съвпада с точното числено решение на МакЛеод и Радке на електродифузионната задача

с точки е представено точното решение на МакЛеод и Радке:

MacLeod, C.; Radke, C. J. *Langmuir* 1994, **10**, 2965

Глава IV: *Определяне на адсорбцията на йонни ПАВ върху твърди частици чрез електрофоретични измервания: конкурентна адсорбция на противойони*

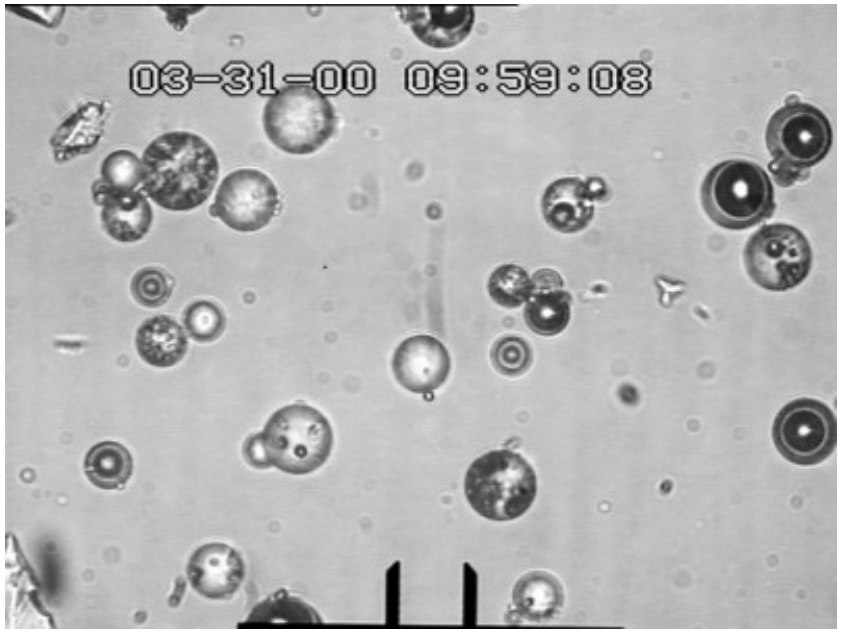
ЦЕЛ

- ✔ **Да се разработи метод за определяне на равновесната адсорбция на йонни ПАВ върху противоположно заредени твърди частици, който да е приложим към частици с различна форма**

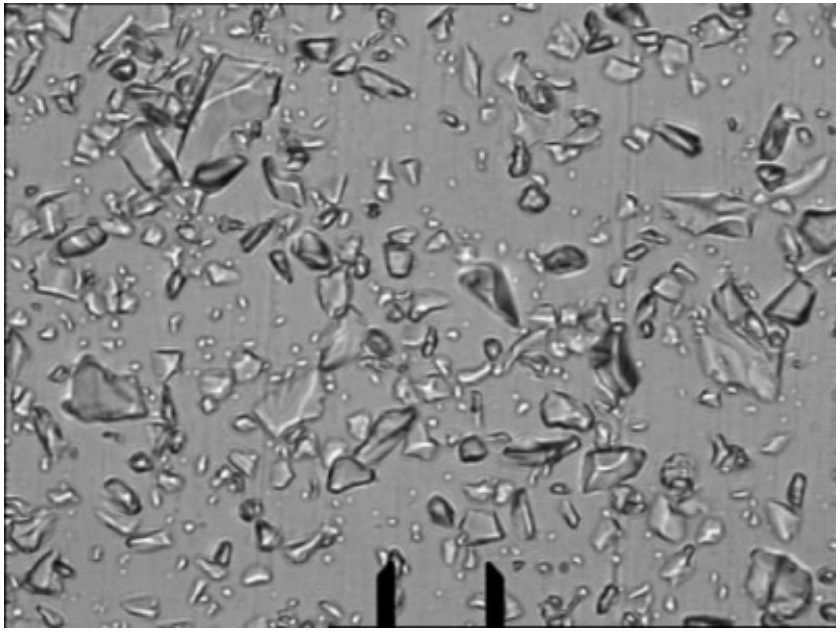
Публикации: N. K. Dimov, **V. L. Kolev**, P. A. Kralchevsky, L. G. Lyutov, G. Broze, and A. Mehreteab, Adsorption of Ionic Surfactants on Solid Particles Determined by Zeta-Potential Measurements: Competitive Binding of Counterions, *J. Colloid Interface Sci*. **256** (2002) 23-32. **[брой цитати 10]**

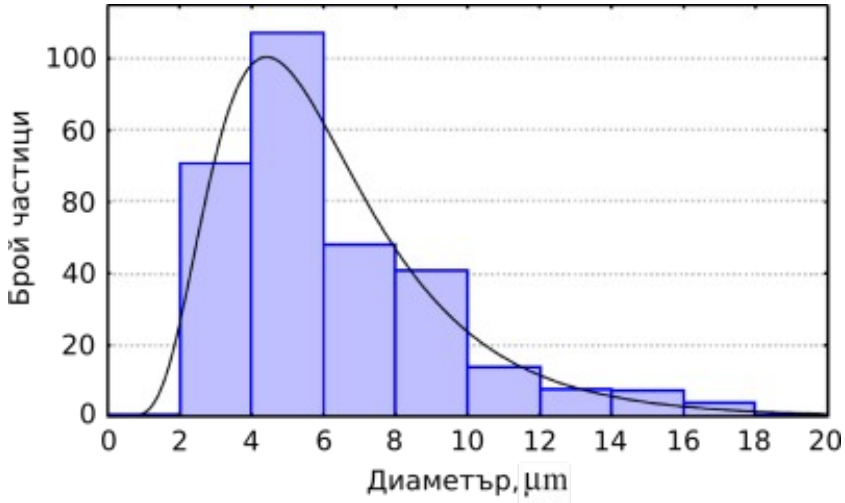
профили на използваните стъклени частици

сферични частици



ръбести частици



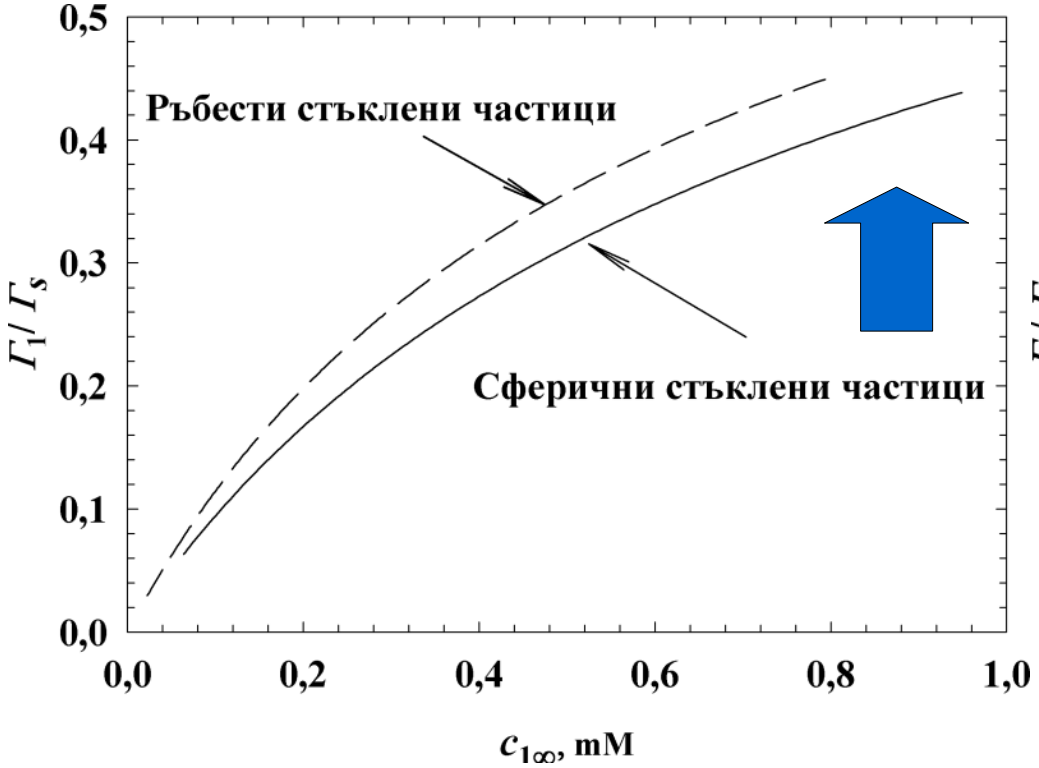


конкурентна адсорбция на йони в модела за локализирана адсорбция

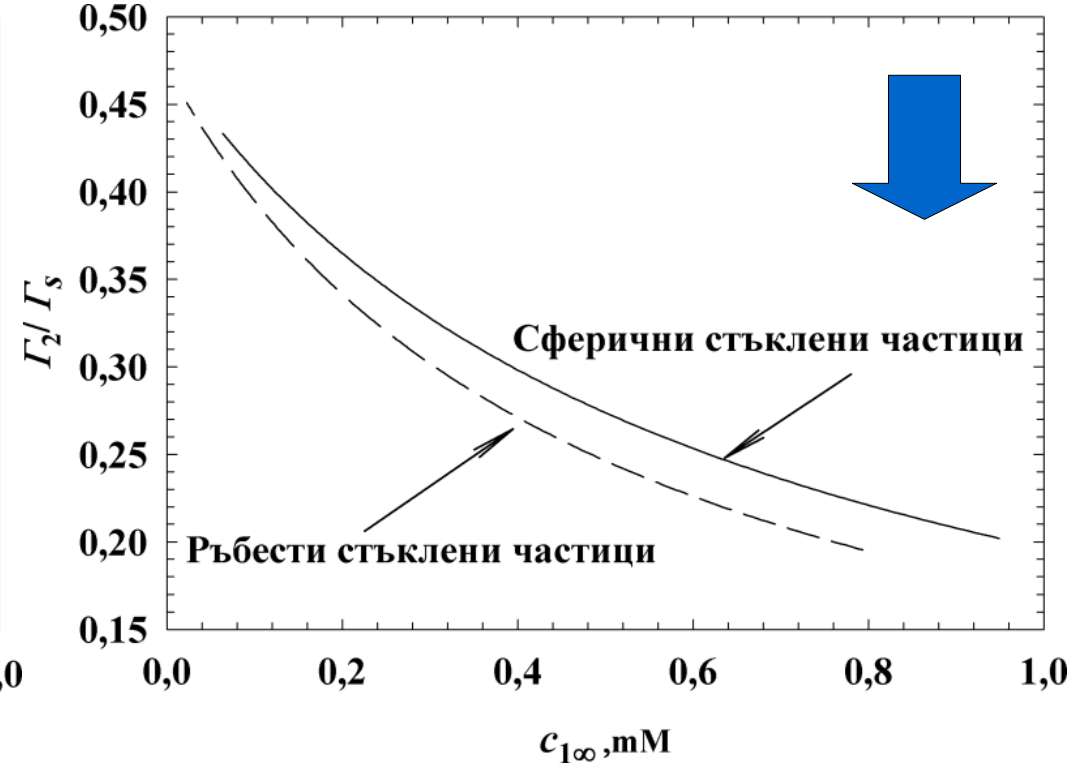
Γ_1 - адсорбция на DTA^+ йони

Γ_2 - адсорбция на Na^+ йони

Γ_s - повърхностна концентрация на адсорбционните центрове



Адсорбционна изотерма на DTA^+



Адсорбционна изотерма на Щерн за Na^+

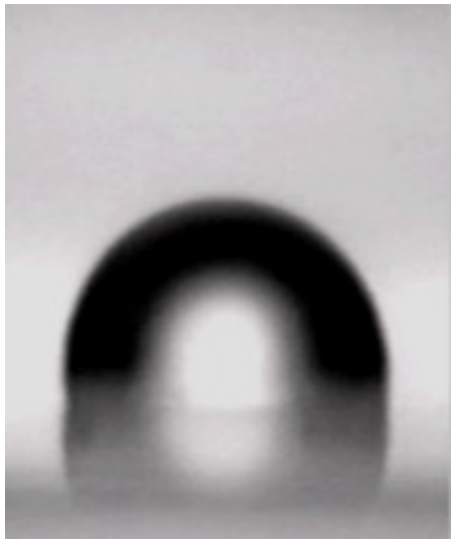
Глава IV: резултати и заключения

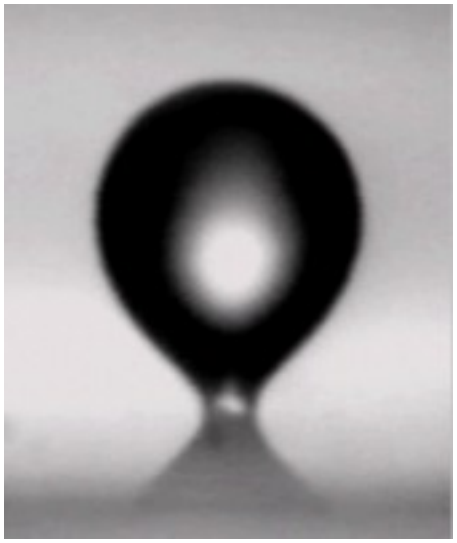
✔ методът е приложим за частици с произволна големина и форма, ако характерният им размер е много по-голям от дебелината на двойния електричен слой;

✔ чрез числено моделиране на процеса на адсорбция установихме, че:

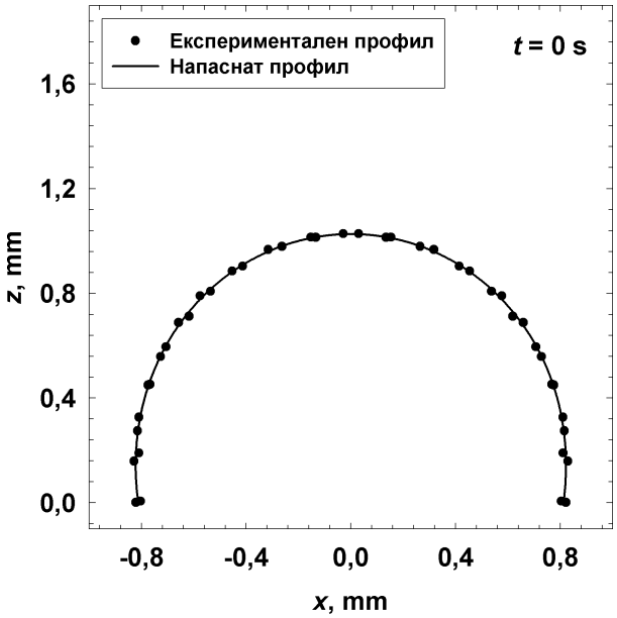
- при конкурентната адсорбция, DTA^+ изместват Na^+ от адсорбционния слой;
- наличието на Na^+ йони в слоя на Щерн е значимо и следва да се отчита.

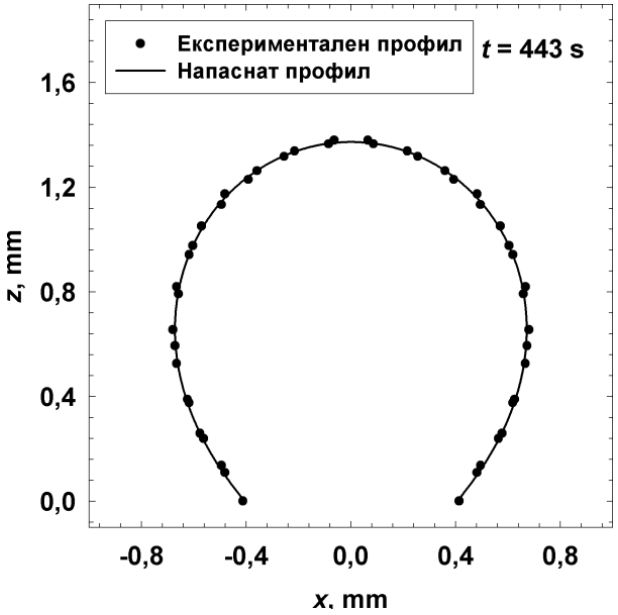
МЕТОД ЗА ОБРАБОТКА НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИТЕ ДАННИ

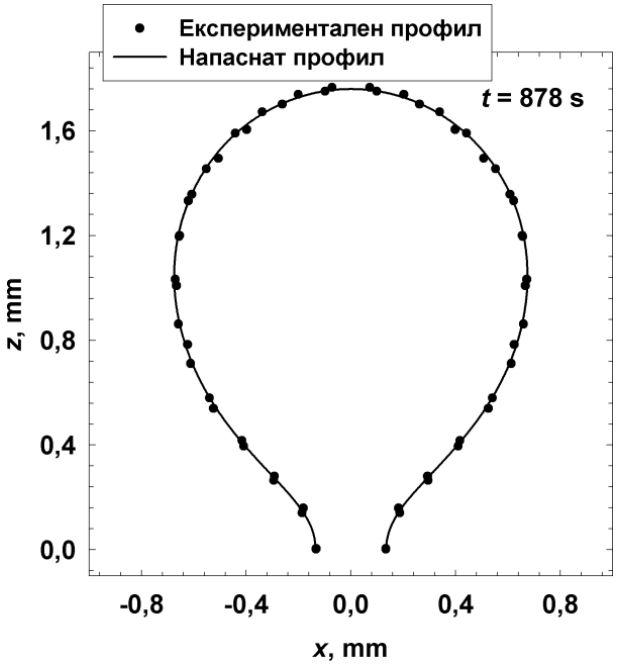




заснетите профили се оцифроват и обработват с уравнението на Лаплас







Глава V и VI: Цели

- ✔ **Да се предложи теоретичен модел за описание процеса на отделяне на маслени капки от стъклени пластинки**

- ✔ **Чрез анализ на експериментални данни да се определят основните физикохимични параметри на модела**

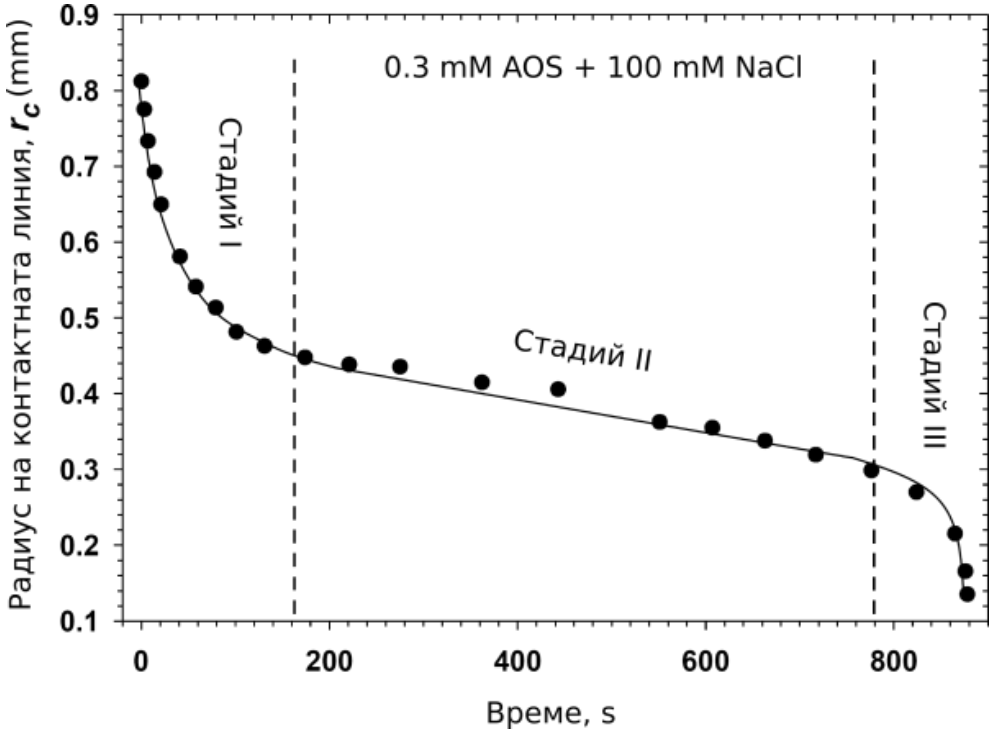
- ✔ **Да се предложи експериментален метод и теоретичен модел за описание отделянето на капки хексадекан от стъклени пластинки в разтвор на анионен ПАВ и добавен електролит, при различни температури.**

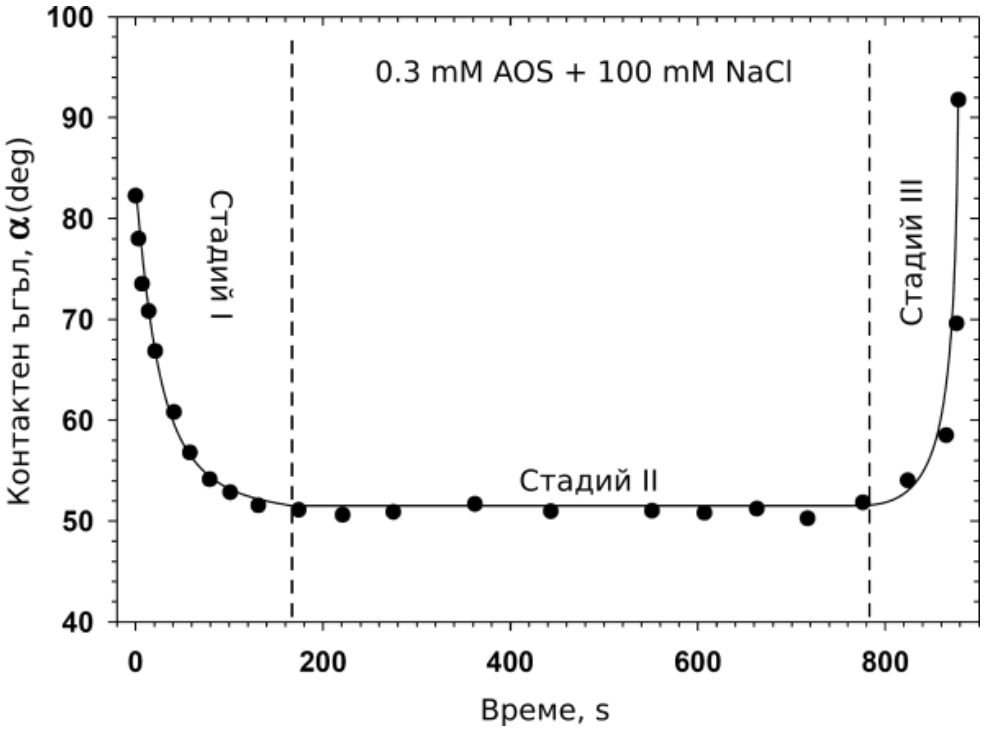
Публикации: **1. V. L. Kolev**, I. I. Kochijashky, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Spontaneous Detachment of Oil Drops from Solid Substrates: Governing Factors, *J. Colloid Interface Sci*. **257** (2003) 357-363. **[брой цитати 10]**

2. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V. L. Kolev,** T. D. Gurkov, M. I. Temelska, and G. Brenn, Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 1309-1321. **[брой цитати 6]**

Глави V и VI: *Спонтанно отделяне на маслени капки ...*

анализ на получените резултати за радиуса на контактната линия и динамичния контактен ъгъл



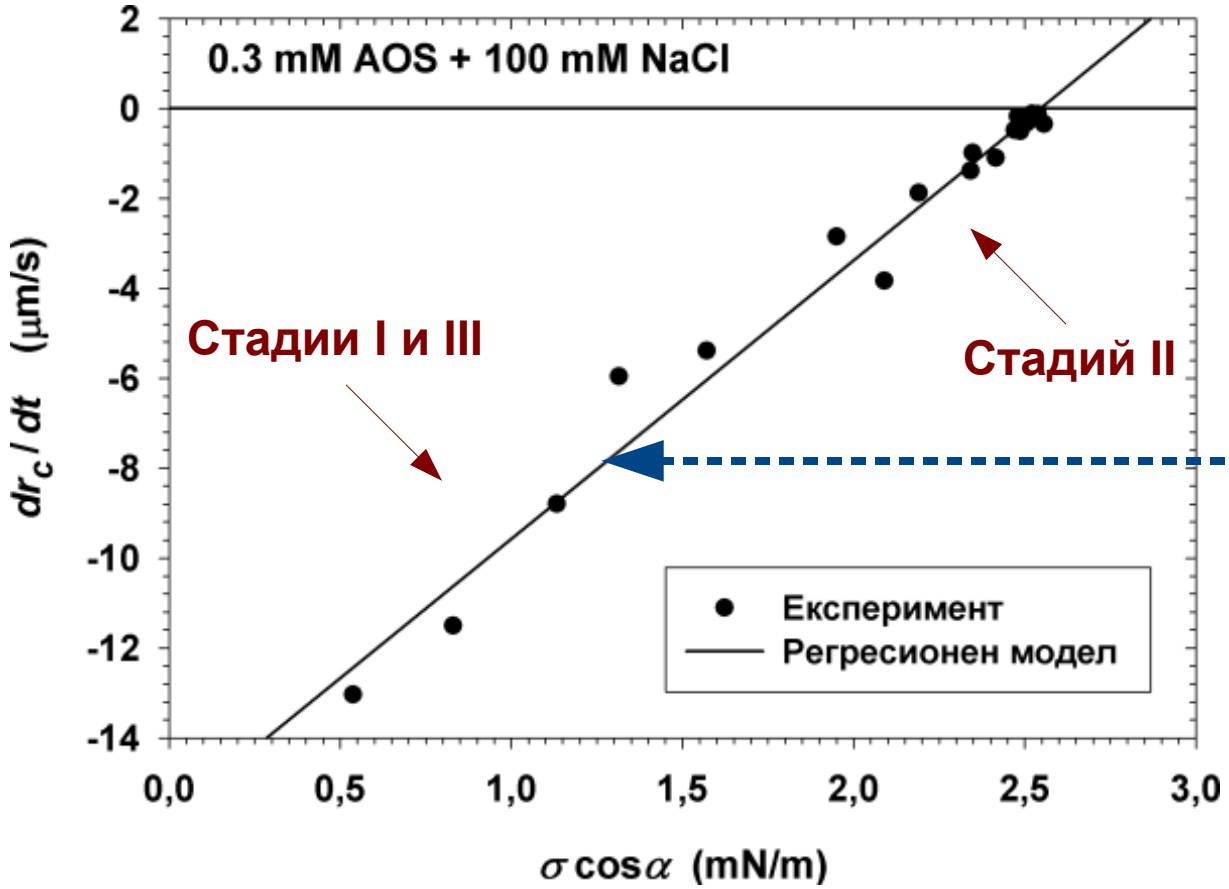


✔ ***Стадий I (кинетика на междуфазовото напрежение):*** ***понижението на стойността на σ_{ow} влияе в/у силовия баланс на трифазната контактна линия - тя се свива към равновесното си положение***

✔ ***Стадий II (няма кинетика на меджуфазовото напрежение):*** ***скоростта на движение на контактната линия е постоянна, което най-вероятно се дължи на дифузия на вода***

✔ ***Стадий III:*** ***радиусът на контактната линия, r_c, става малък и профилът съответно нестабилен, което води до откъсване на маслената капка***

Обобщено (динамично) уравнение на Юнг за контактната линия



скорост на спонтанно свиване на контактната линия:

$$u_s = \left| \frac{dr_c}{dt} \right|$$

$$\beta \frac{dr_c}{dt} = \sigma \cos\alpha - \sigma_{eq} \cos\alpha_{eq}$$

отрез: $-\frac{1}{\beta} \sigma_{ow,eq} \cos\alpha_{eq}$

наклон: $\frac{1}{\beta}$

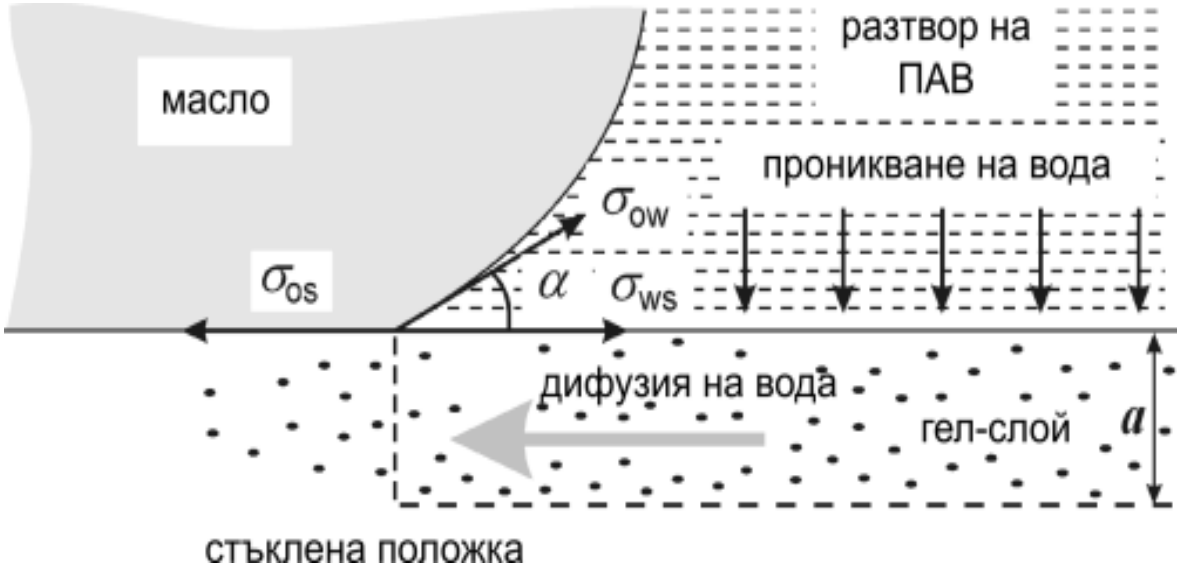
β *- в тези глави е линеен коефицинт на триене*

✔ *параметри на модела:* $\beta = 1.62\ \text{Pa.s} \quad \left(\alpha_{eq} \approx 50^\circ\right)$

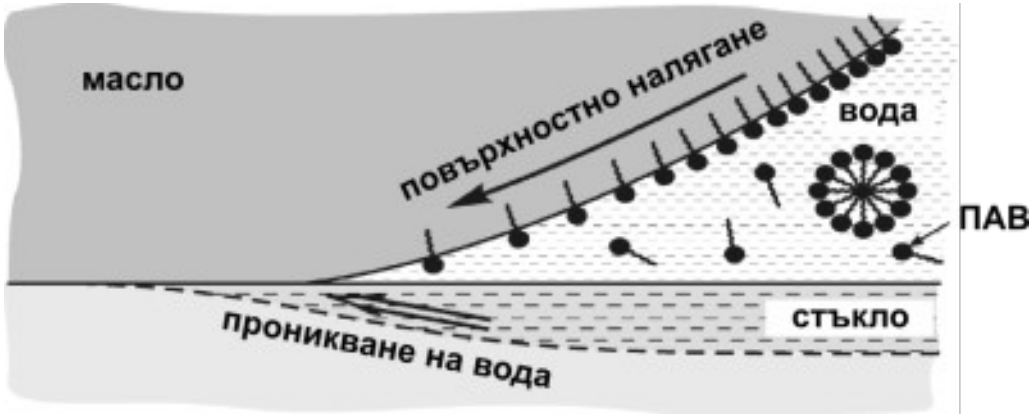
$\sigma_{ow,eq} = 3.95\ \text{mN/m}$ *в съгласие с експерименталната стойност, получена по метода на въртящата се капка (3.9 mN/m)*

Теоретичен модел за отделяне на хексадеканови капки от стъклена повърхност

проникване на вода в стъклената подложка и образуване на гел-слой



влияние на ПАВ върху движението на трифазната контактна линия

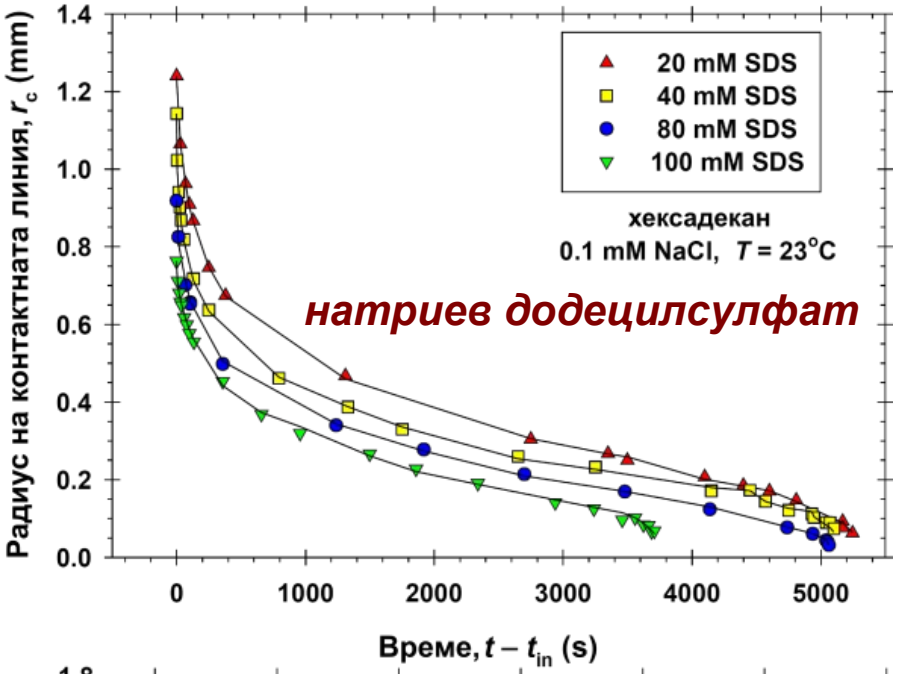


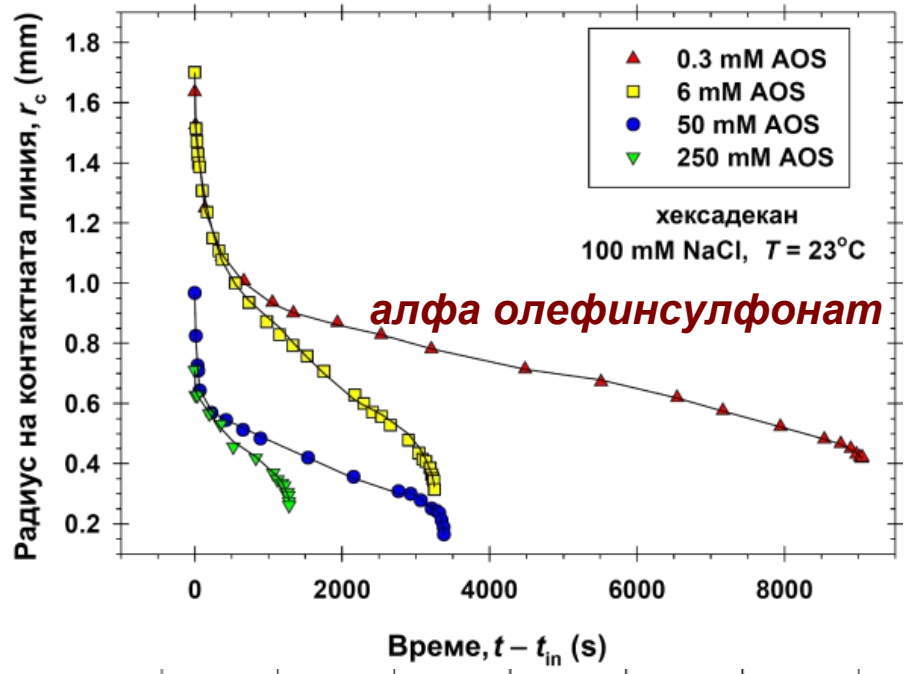
освен линейният коефициент на триене β, възниква и нов параметър:

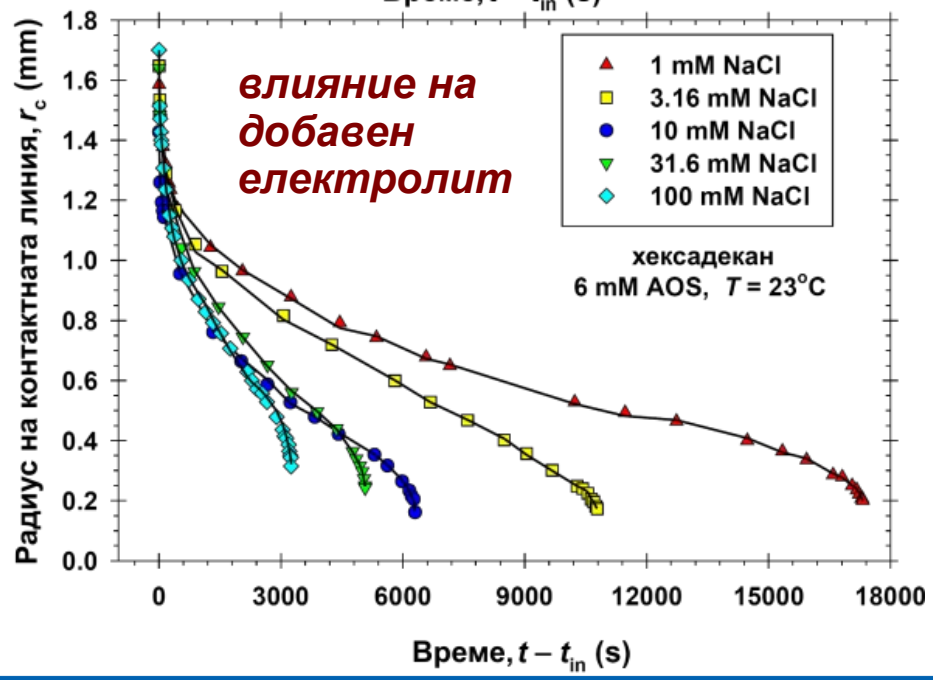
t_p ***- характерно време за проникване на вода в повърхностния слой на подложката***

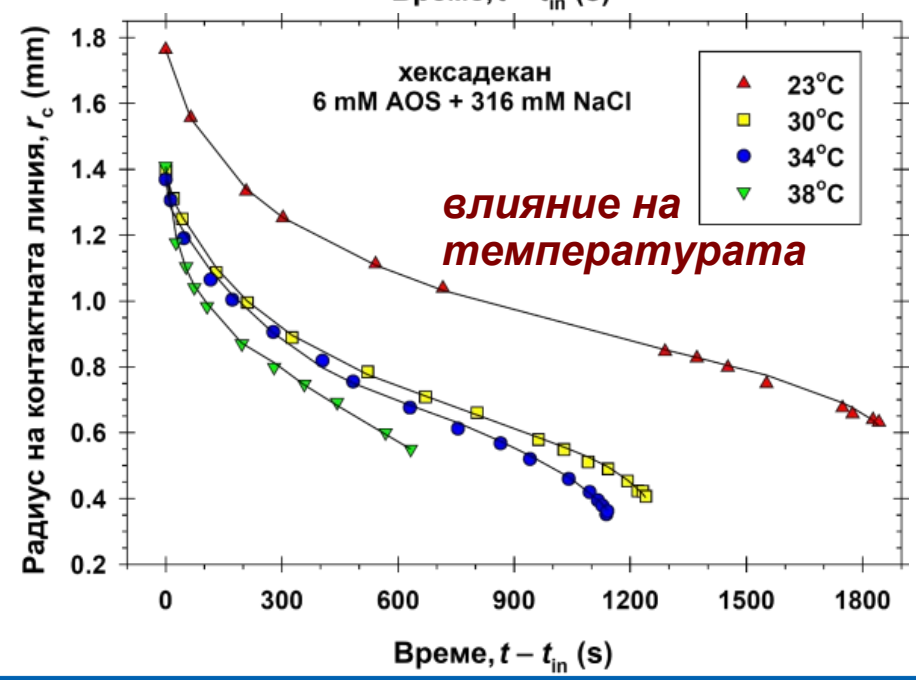
Глави V и VI: *Спонтанно отделяне на маслени капки ...*

сравнение на теорията с експериментите за различни ПАВ, температури и концентрации на добавен NaCl



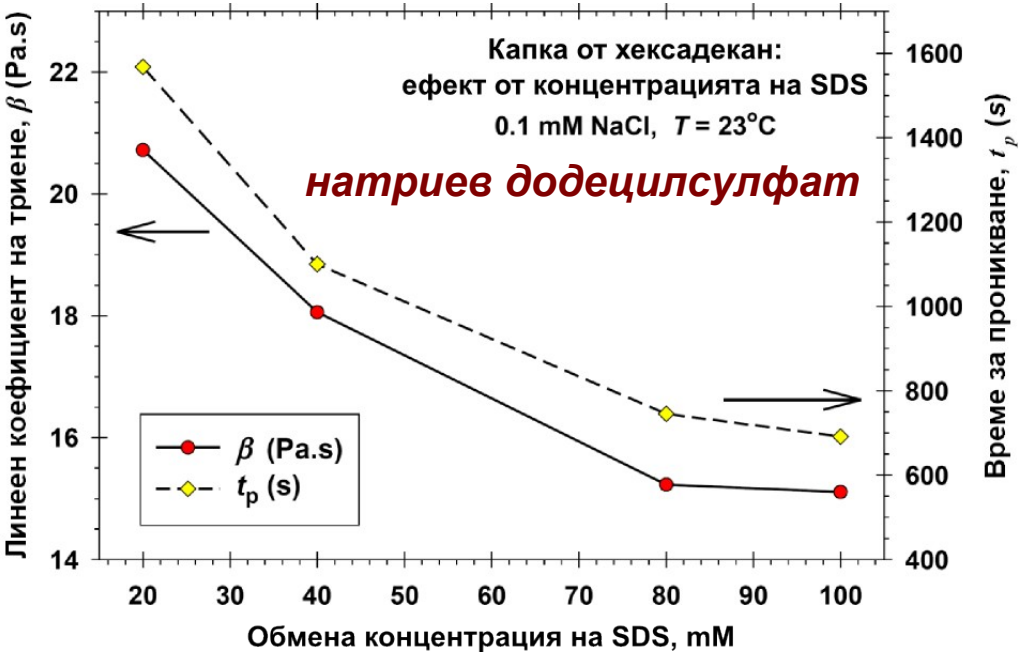


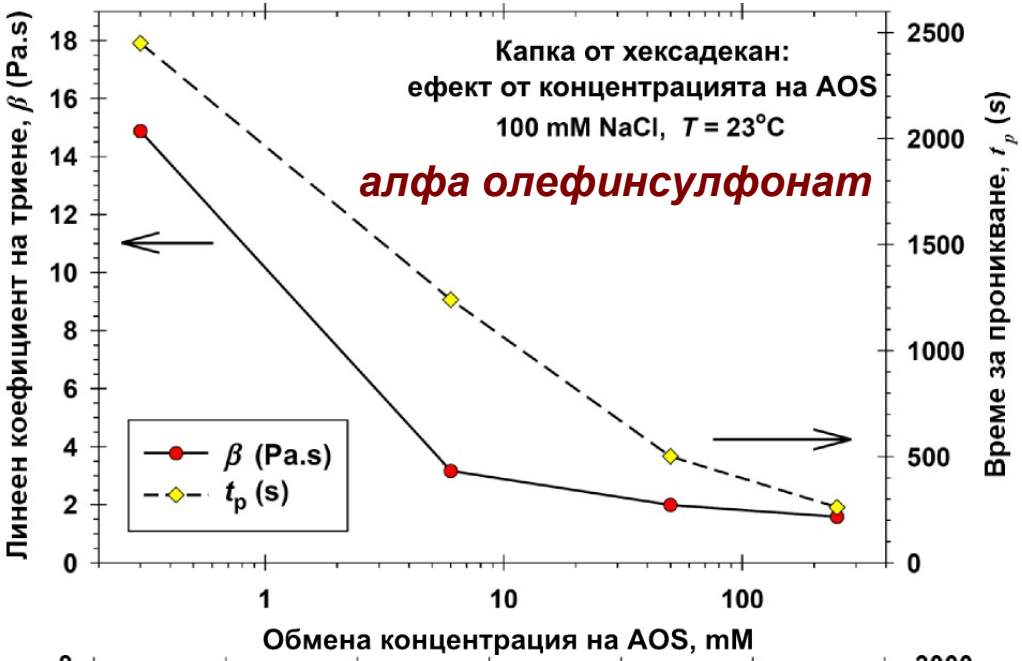


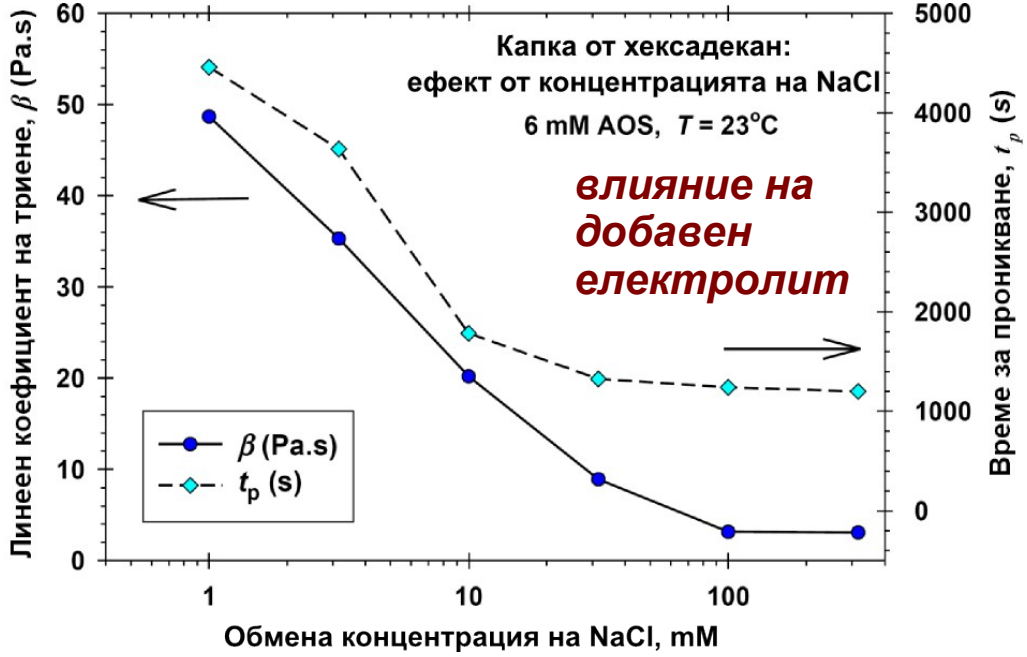


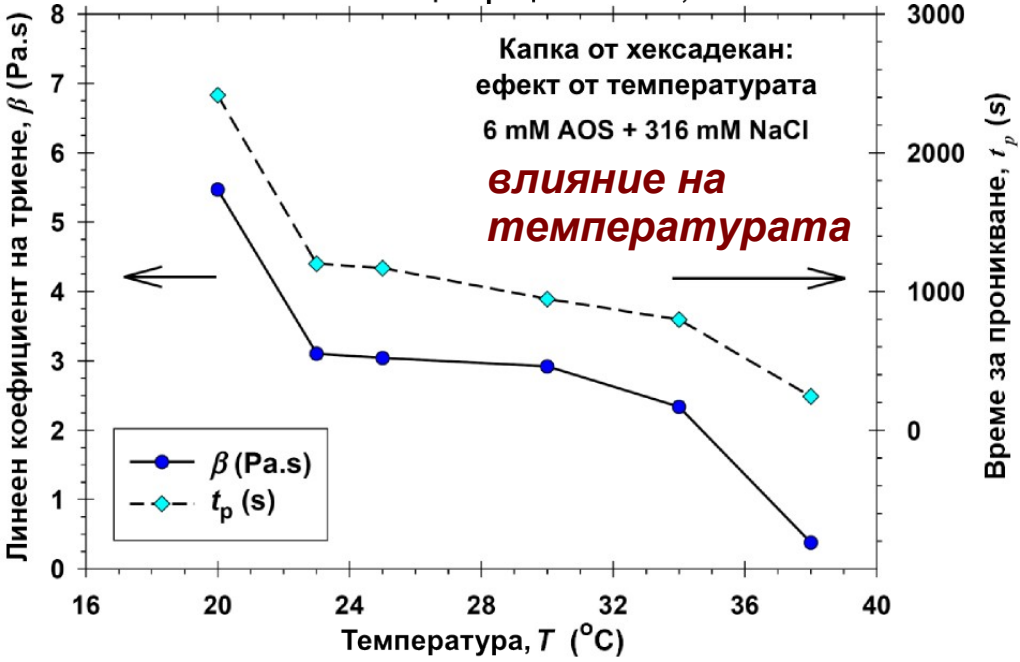
Глави V и VI: *Спонтанно отделяне на маслени капки ...*

зависимост на линейния коефициент на триене и времето на проникване от концентрацията и вида на ПАВ, добавения електролит и температурата









основни приноси

1. **Направено е сравнение на изотермите на Фрумкин и ван дер Ваалс по отношение на тяхната приложимост за интерпретация на повърхностното напрежение на йонни ПАВ с отчитане адсорбцията на противойони и е установено, че изотермата на ван дер Ваалс предсказва по-реалистични стойности за повърхностната дилатационна еластичност. (Глава I)**

2. **Разработени са теоретичен модел и изчислителна процедура за интерпретация на данни за повърхностното напрежение на смес от йонно и нейонно ПАВ на базата на двукомпонентно уравнение на състоянието от вандерваалсов тип с отчитане на адсорбцията на противойони. Направено е приложение за установяване на количеството на примес от додеканол към йонно ПАВ. (Глава II)**

3. **Развита е аналитична теория за динамиката на релаксация на повърхностното напрежение на йонни ПАВ като се отчита дифузията на йоните на ПАВ, противойоните и койоните на добавен електролит в двойния електричен слой. Асимптотично решение е намерено за случая на големи началини отклонение от равновесие и дълги времена. (Глава III)**

основни приноси

4. Разработен е метод за определяне адсорбцията на йонни ПАВ върху твърди частици чрез измерване на зета-потенциала на частиците и анализ на данните с помощта на теоретичен модел. Методът не е чувствителен към формата на частиците, което е потвърдено в сравнителни експерименти с частици, които имат сферична и неправилна форма. (Глава IV)

5. Извършено е експериментално и теоретично изследване на динамиката на откъсване на маслени капки от твърда подложка в разтвори на ПАВ. Анализът на данните показва, че съществува сила на триене на единица дължина от контактната линия, която е пропорционална на нейната скорост на движение. От данните е определен съответният коефициент на триене. (Глава V)

6. Чрез теоретичен анализ на опитни данни за маслени капки, които се отделят спонтанно от подложка в разтвори на йонни ПАВ е установено, че коефициент на триене при движението на контактната линия намалява с увеличението на концентрацията на ПАВ, температурата и концентрацията на електролит. (Глава VI)

конференции

1. K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, K. Marinova, **V.L. Kolev**, D.S. Valkovska, "Dynamic surface tension of surfactants: comparison of theory and experiment", *14th SIS, Surfactant in Solution Symposium*, June 9-14, 2002, Barcelona, Spain, **oral presentation**.

2. K.D. Danov, P. A. Kralchevsky, **V. L. Kolev**, D. S. Valkovska, "Dynamic Surface Tension of Surfactants: Comparison of Theory & Experiment", *Conference on Physics and Design of Foams,* Unilever R&D, Edgewater, New Jersey, USA; July 22-23, 2004; **poster**.

3. P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, **V.L. Kolev**, T.D. Gurkov, G. Brenn, Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line, *Eleventh International Conference on Organized Molecular Films* (LB11), Sapporo, Hokkaido, Japan, June 26-30, 2005 – **poster**.

4. P.A. Kralchevsky, K. Danov, **V. Kolev**, I. Kochijashky "Spontaneous Detachment of Oil Drops from Solid Substrates: Governing Factors", *General Seminar in Hindustan Lever Research Centre*, Bangalore, India, 4 March 2003 – **invited lecture**.

5. P.A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V.L. Kolev**, T. D. Gurkov, M. I. Temelska, G. Brenn, N.D. Denkov, "Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line", Department of Mechanics and Physics of Fluids (DMPF), Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland; October 28-30, 2004 – **invited lecture**.

публикации по дисертацията и цитируемост

1. V. L. Kolev, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Comparison of the van der Waals and Frumkin Adsorption Isotherms for Sodium Dodecyl Sulfate at Various Salt Concentrations. *Langmuir* **18** (2002) 9106-9109. **Цитати: 16.**

2. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V. L. Kolev**, G. Broze and A.Mehreteab, Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 1. Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecanol. *Langmuir* **19** (2003) 5004-5018. **Цитати: 24.**

3. K.D. Danov, **V.L. Kolev**, P.A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants after a Large Initial Perturbation. Effect of Surface Elasticity. *Langmuir* **16** (2000) 2942-2956. **Цитати: 6.**

4. N. K. Dimov, **V. L. Kolev**, P. A. Kralchevsky, L. G. Lyutov, G. Broze, and A. Mehreteab, Adsorption of Ionic Surfactants on Solid Particles Determined by Zeta-Potential Measurements: Competitive Binding of Counterions, *J. Colloid Interface Sci*. **256** (2002) 23-32. **Цитати: 10.**

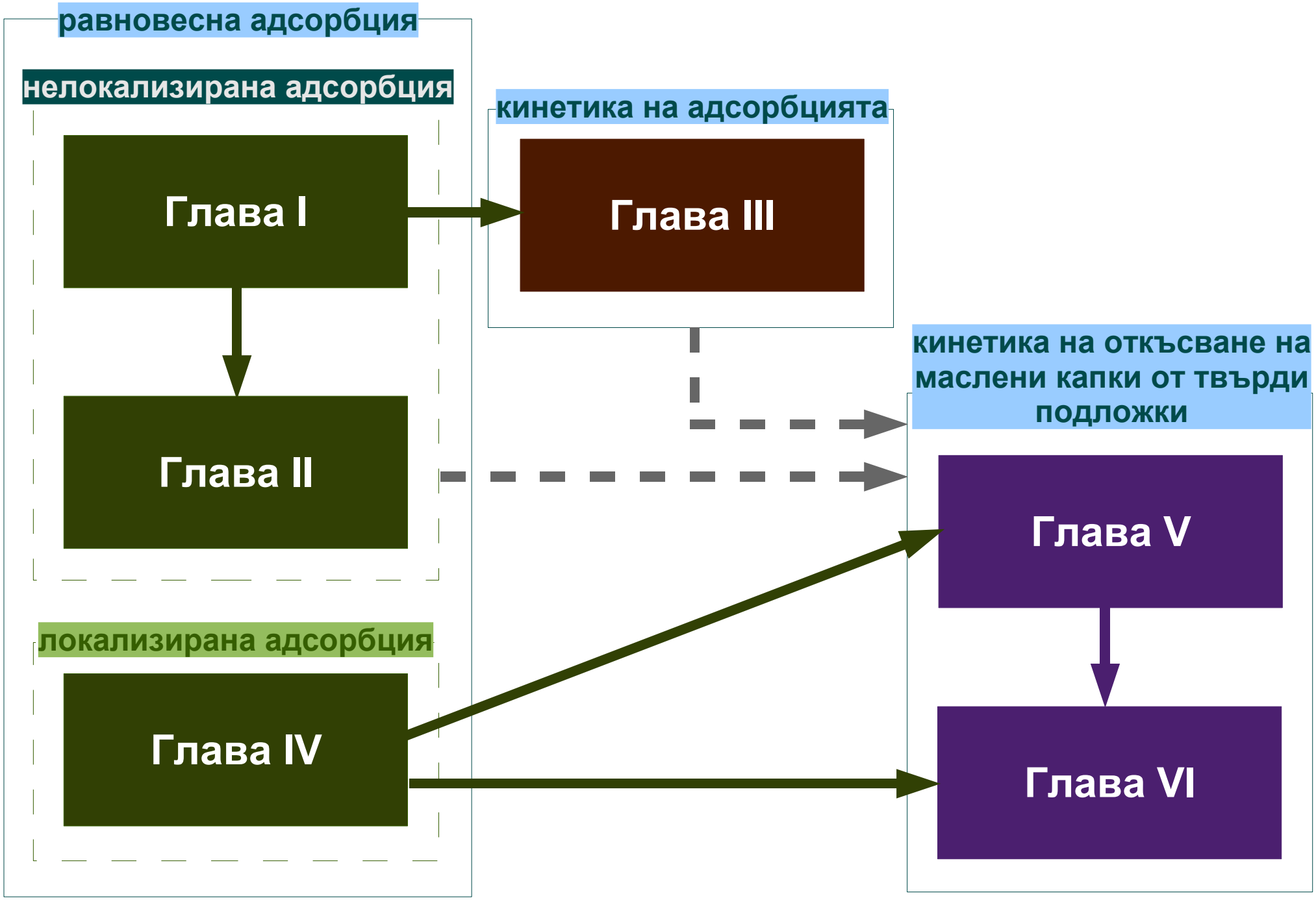
5. V. L. Kolev, I. I. Kochijashky, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Spontaneous Detachment of Oil Drops from Solid Substrates: Governing Factors, *J. Colloid Interface Sci*. **257** (2003) 357-363. **Цитати: 11.**

6. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V. L. Kolev**, T. D. Gurkov, M. I. Temelska, and G. Brenn, Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 1309-1321. **Цитати: 7.**

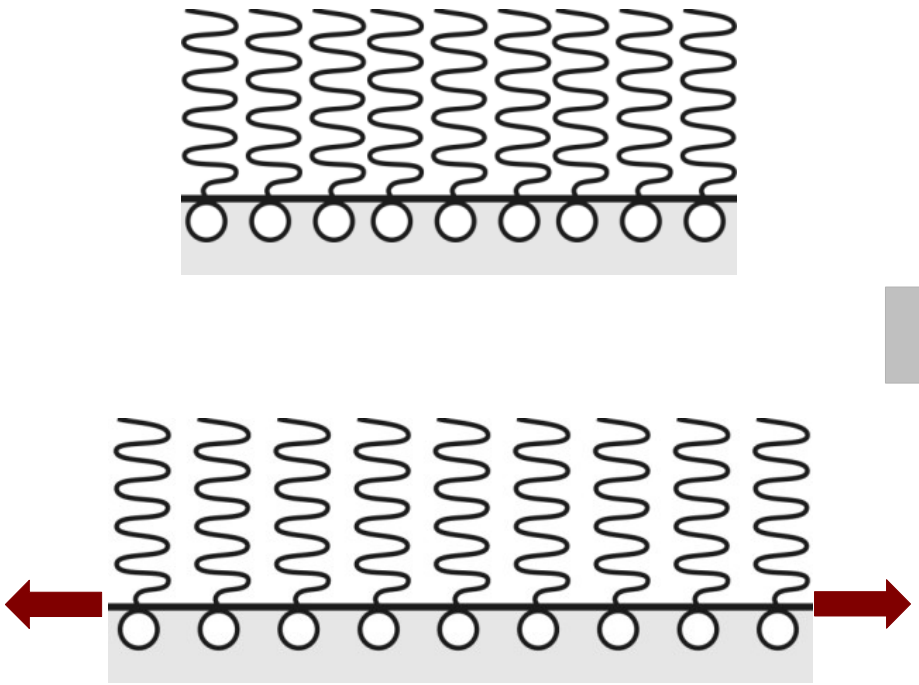
общ брой цитати по дисертацията (към 12 януари 2010г.): 74

ДОПЪЛНИТЕЛНИ СЛАЙДОВЕ

Тематична структура на съдържанието и връзки между темите



ПОВЪРХНОСТНА (ГИБСОВА) ЕЛАСТИЧНОСТ



$$E_A = A\frac{d\sigma}{dA}$$

(механична дефиниция)

$$E_G = -\Gamma\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right)_T = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln\Gamma}\right)_T$$

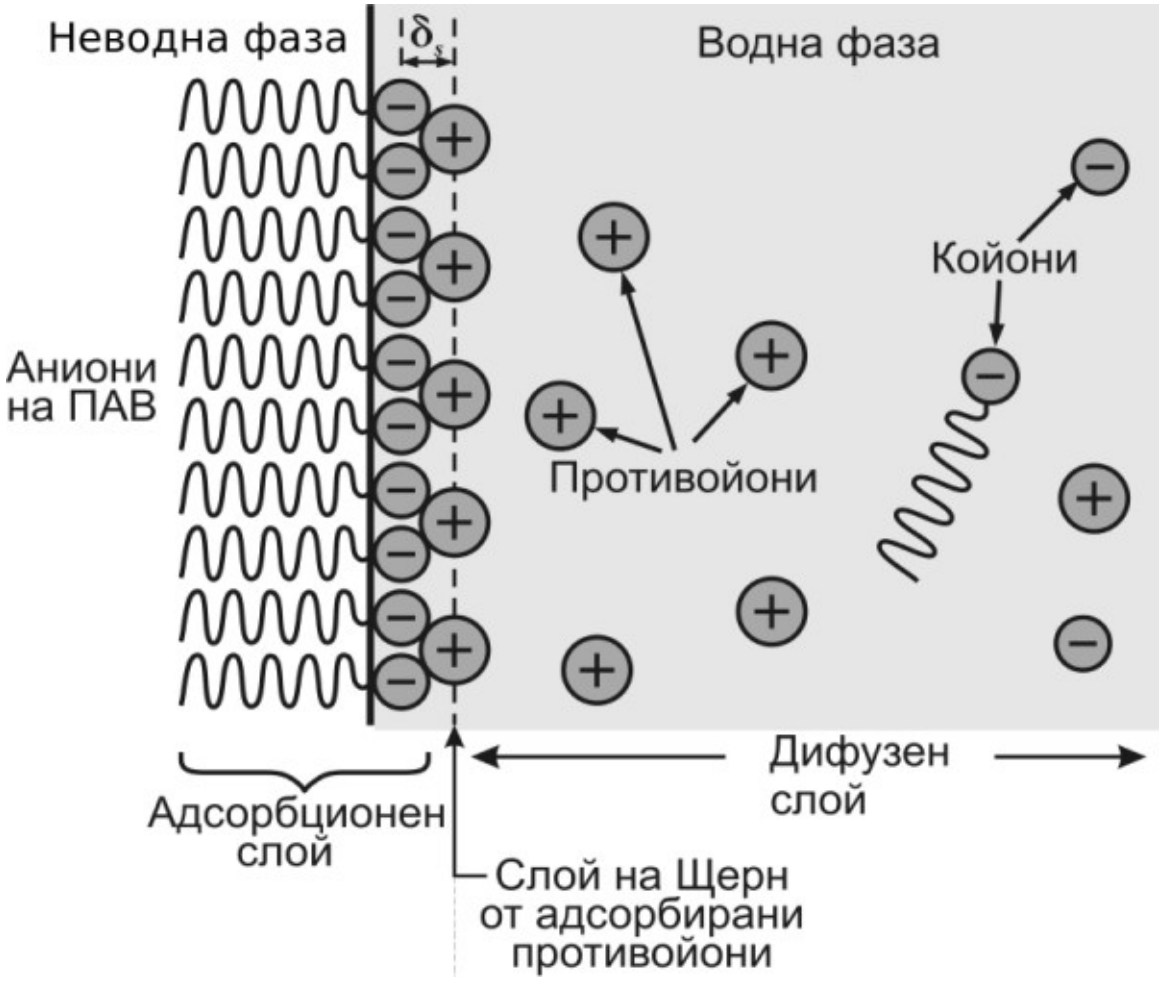
(термодинамична дефиниция)

при наличие на дифузия

$$E_A < E_G$$

Не е възможно получаването на данни за Гибсовата еластичност директно от експерименталните изотерми.

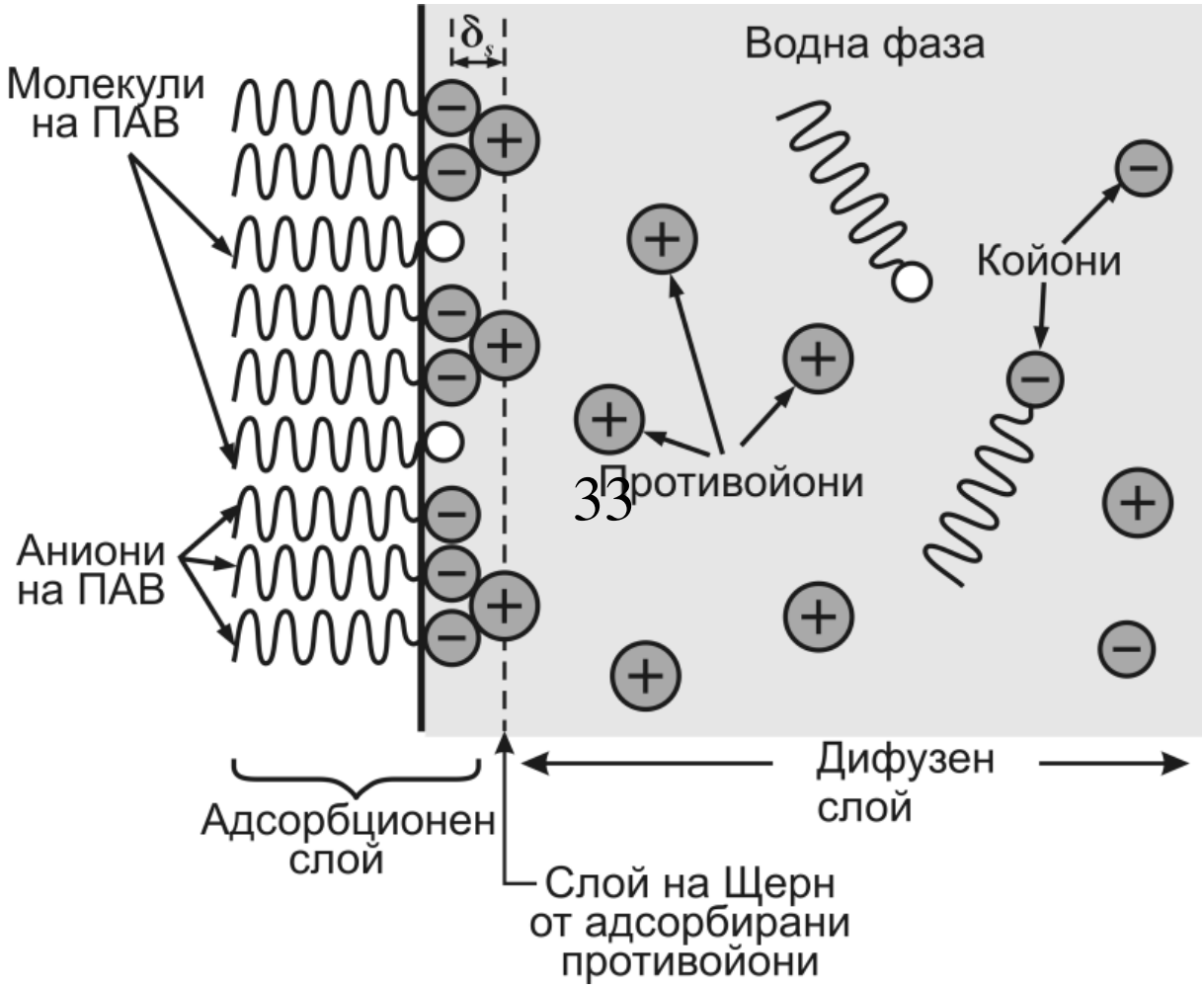
АДСОРБЦИЯ НА ЙОННИ ПАВ НА ТЕЧНИ ПОВЪРХНОСТИ
(нелокализирана адсорбция)



- ✔ свързването на противойони се отчита посредством изотермата на Щерн
- ✔ отичта се наличието на повърностен потенциал
- ✔ връзката между повърхностен заряд и потенциал се дава с уравнението на Гуи
- ✔ повърхностното напрежение се разглежда като сума на приносите от адсорбционния и дифузния слоеве:

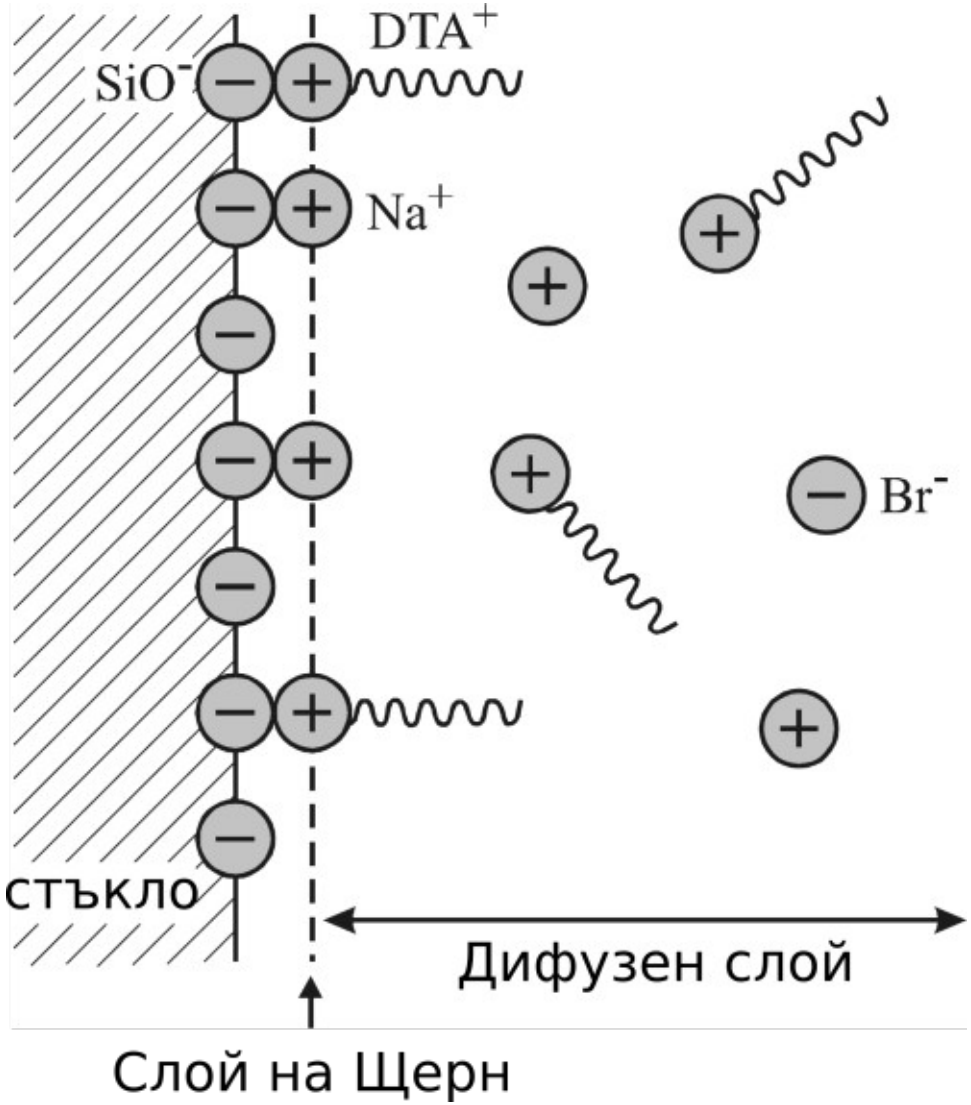
$$\sigma = \sigma_a + \sigma_d$$

ДВУКОМПОНЕНТЕН АДСОРБЦИОНЕН СЛОЙ
(нелокализирана адсорбция)



- ✔ *в адсорбционната изотерма се отчита едновременната адсорбция на йони и молекули нейонно ПАВ*
- ✔ *адсорбцията на молекули нейонно ПАВ променя съществено структурата и свойствата на адсорбционния слой*

АДСОРБЦИЯ НА ЙОННИ ПАВ НА ЗАРЕДЕНА ПОВЪРХНОСТ
(локализирана адсорбция)



- ✔ **йоните се адсорбират върху специфични адсорбционни центрове на твърдата повърхност – *локализирана адсорбция***
- ✔ **връзката между повърхностен заряд и потенциал се задава с уравнението на Гуи**
- ✔ **при определени условия, потенциалът на слоя на Щерн може да се разглежда като ζ - потенциал**

АДСОРБЦИОННИ МОДЕЛИ

- **Обекти на адсорбционния модел:**

  - ✔ **адсорбционна изотерма:** $\Gamma = \Gamma(c)$

    параметри на изотермата:

    α - *площ на молекула в адсорбционния слой;*

    β - *параметър на взаимодействие;*

    K - *адсорбционна константа.*

  - ✔ **повърхностно уравнение на състоянието:** $\sigma = \sigma(\Gamma)$

От експеримента се получава зависимостта:

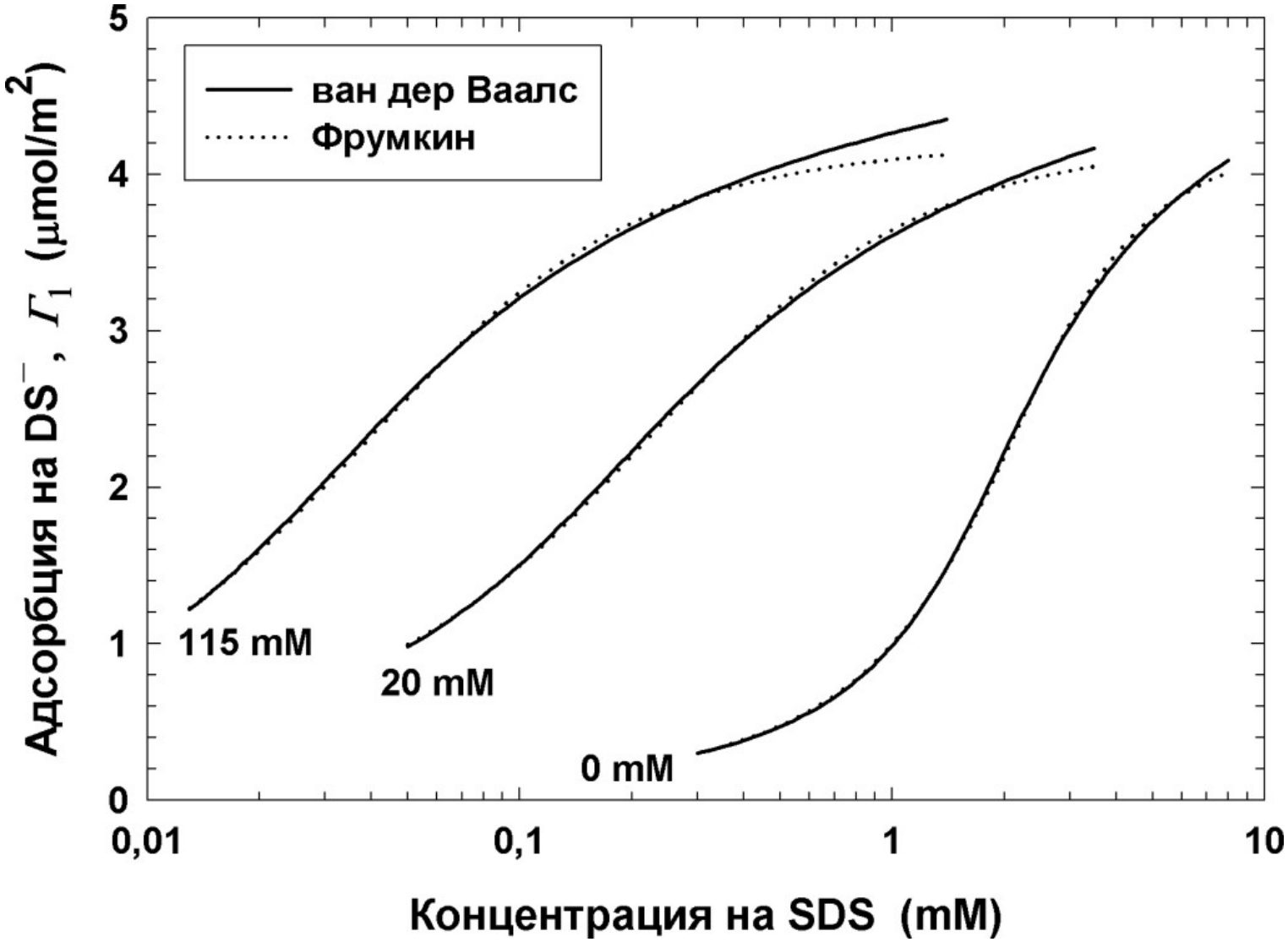
$$\sigma = \sigma(c)$$

- **Уравнение на Гибс – връзка между адсорбционната изотерма и повърхностното уравнение на състоянието:**

$$d\sigma = -kT\,\Gamma\,d\ln c$$

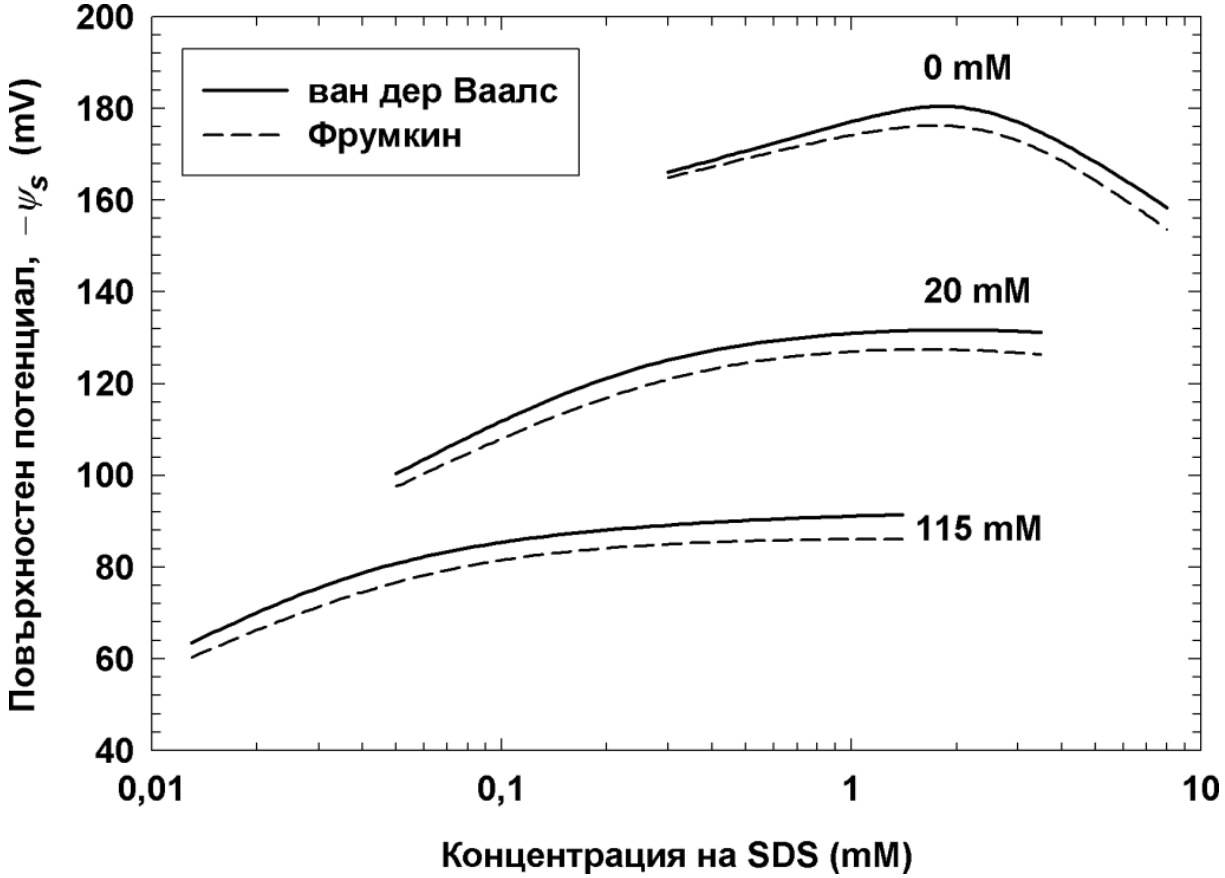
Глава I: *Сравнение на адсорбционните изотерми ...*

изчислена адсорбция на ПАВ



Глава I: *Сравнение на адсорбционните изотерми ...*

изчислен повърхностен потенциал



Наличието на максимум се обяснява с конкуренцията на два ефекта:
(i) нарастване на повърхностния електричен заряд с адсорбцията на ПАВ и (ii) намаляване на повърхностния потенциал с нарастването на йонната сила при прибавянето на йонен ПАВ.

Глава I: резултати и заключения

✔ извършено е успешно описанието на единадесетте експериментални изотерми на повърхностното напрежение и са определени стойностите на параметрите на адсорбционните изотерми

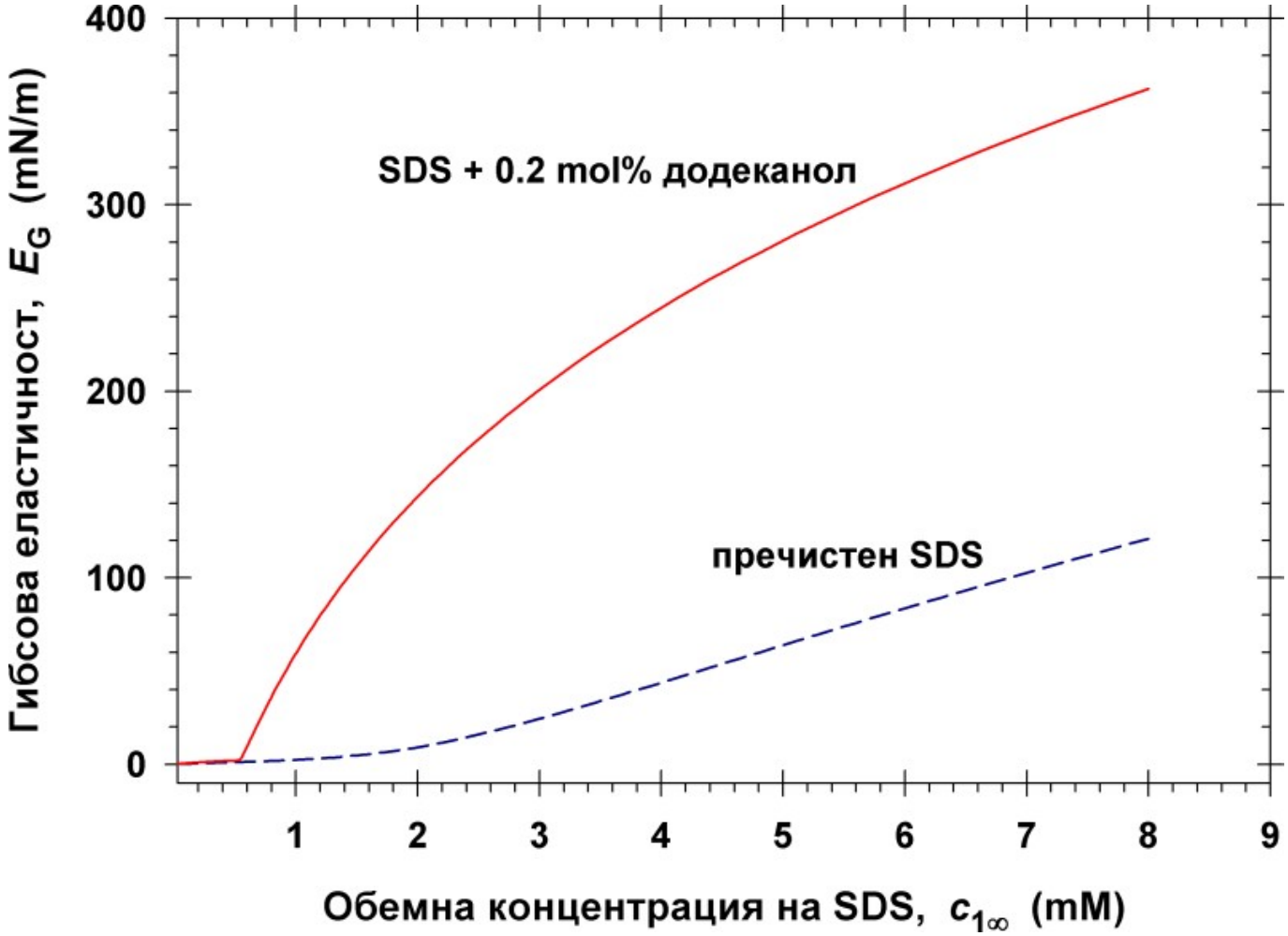
✔ и двата модела описват много добре данните, като съответните им теоретични криви са визуално неразличими

✔ и двата адсорбционни модела дават почти една и съща стойност за адсорбционната енергия на йоните на SDS, но осезаемо различни стойности за площите на молекула и параметъра на взаимодействие, поради различните дефиниции на тези величини в моделите

Модел/изотерма	$\frac{\Delta \mu_1^{(0)}}{kT}$	Γ_∞^{-1}, (Å^2)	$\frac{2\beta\Gamma_\infty}{kT}$	Стандартно отклонение, (mN/m)
ван дер Ваалс	12.53	29.8	2.73	0.815
Фрумкин	12.51	39.5	0.81	0.817

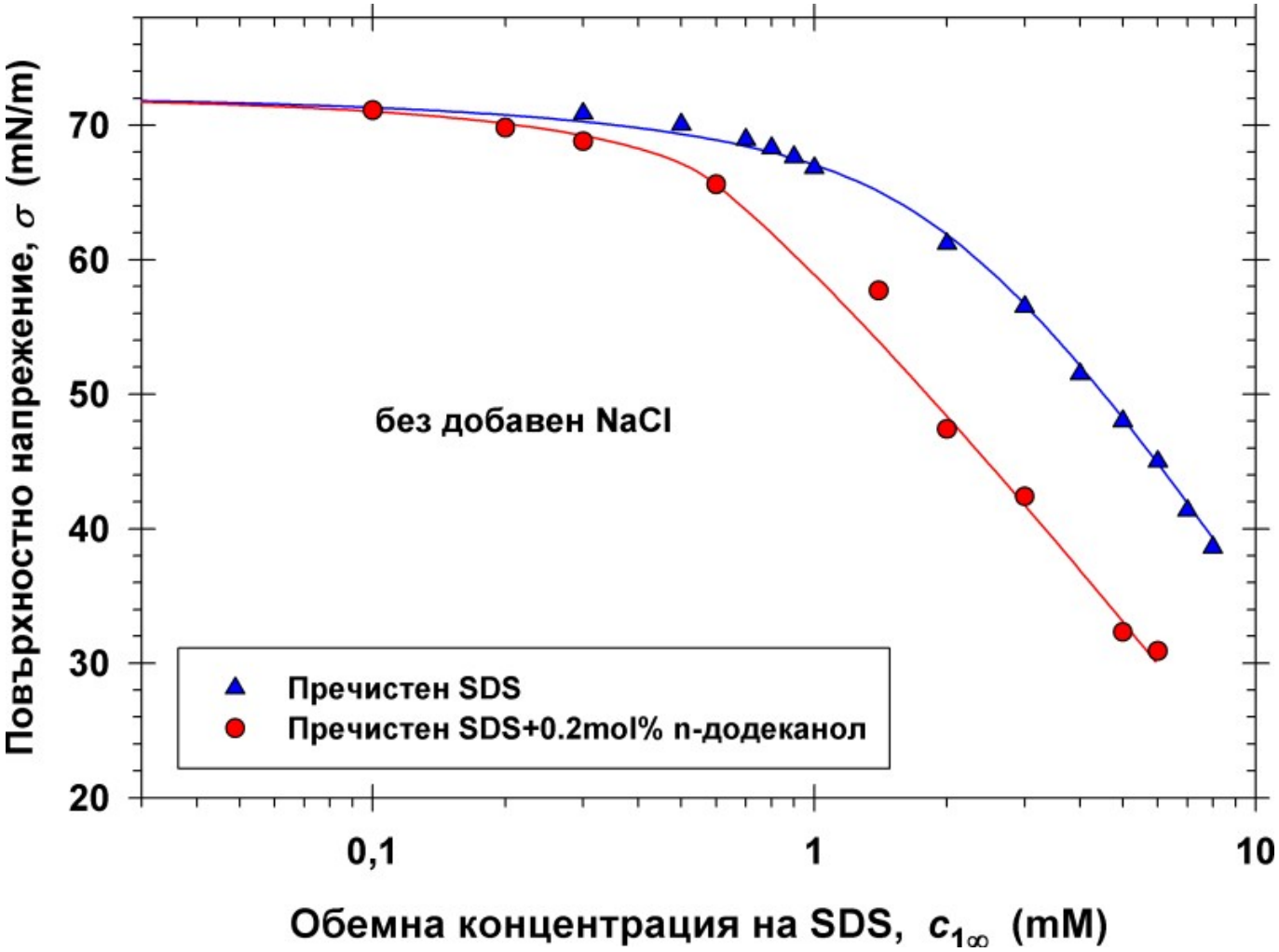
✔ моделът на Фрумкин дава нереалистично високи стойности на гибсовата еластичност.

изчислени гибсови еластичности



добавянето на додеканол води до съществено повишаване на гибсовата еластичност – в съгласие с увеличаване на времето на живот на тънки течни филми

ефект от добавяне на додеканол



изчислените теоретични криви са прекарани без напасване на параметри

Глава II: резултати и заключения

✔ при наличие на додеканол в разтвора, адсорбцията му на повърхността е значителна и дори преобладаваща, което може да се обясни с отблъскване на додецилсулфатните йони от отрицателно заредения адсорбционен слой;

✔ адсорбцията на додаканол е значима дори при много ниски молни части на додеканола в разтвора (0.002);

✔ гибсовата еластичност се увеличава с увеличаване на молната част на додеканола в разтвора, което е в съгласие с наблюденията върху времето на живот на тънки течни филми – то се увеличава при наличие на адсорбиран додеканол;

✔ увеличаването на концентрацията на додеканол води до понижаване на повърхностния потенциал, като ефектът се засилва при наличие на добавен електролит;

✔ на основата на чувствителността на адсорбционния слой към адсорбцията на додеканол, е разработен чувствителен метод за определяне на малки количества додеканол в проби от SDS.

Глава III: *Адсорбционна кинетика на йонни ПАВ ...*

релаксация на адсорбцията на ПАВ и противойони при $t \to \infty$

$$\frac{\Gamma_i^{(e)} - \Gamma_i(t)}{\Gamma_1^{(e)}} = \sqrt{\frac{t_i}{\pi t}}$$

релаксация на повърхностното напрежение при $t \to \infty$

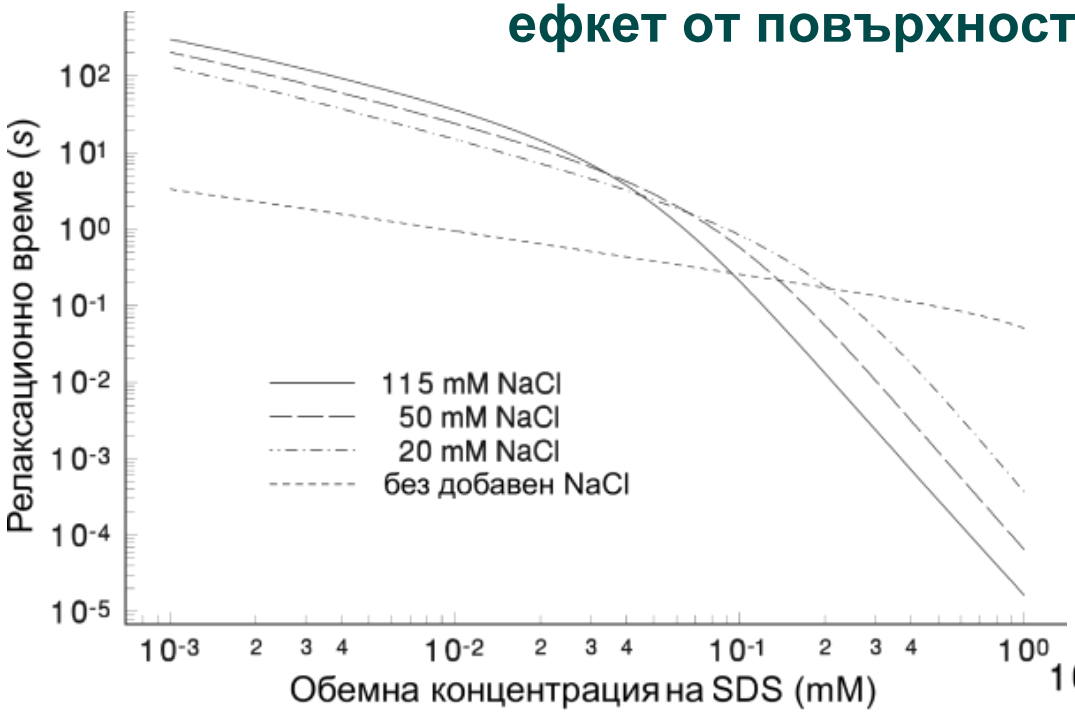
$$\Delta\sigma(t) \equiv \sigma(t) - \sigma^{(e)} = E_G \sqrt{\frac{t_\sigma}{\pi t}}$$

за релаксационните времена t_1 и t_2 са получени <u>аналитични изрази</u> като функция от дифузионните коефициенти и параметрите на равновестното състояние (от Глава I)

асимптотичните решения за йонни ПАВ затихват като единица върху корен квадратен от времето – сходно поведение на това при нейонни ПАВ

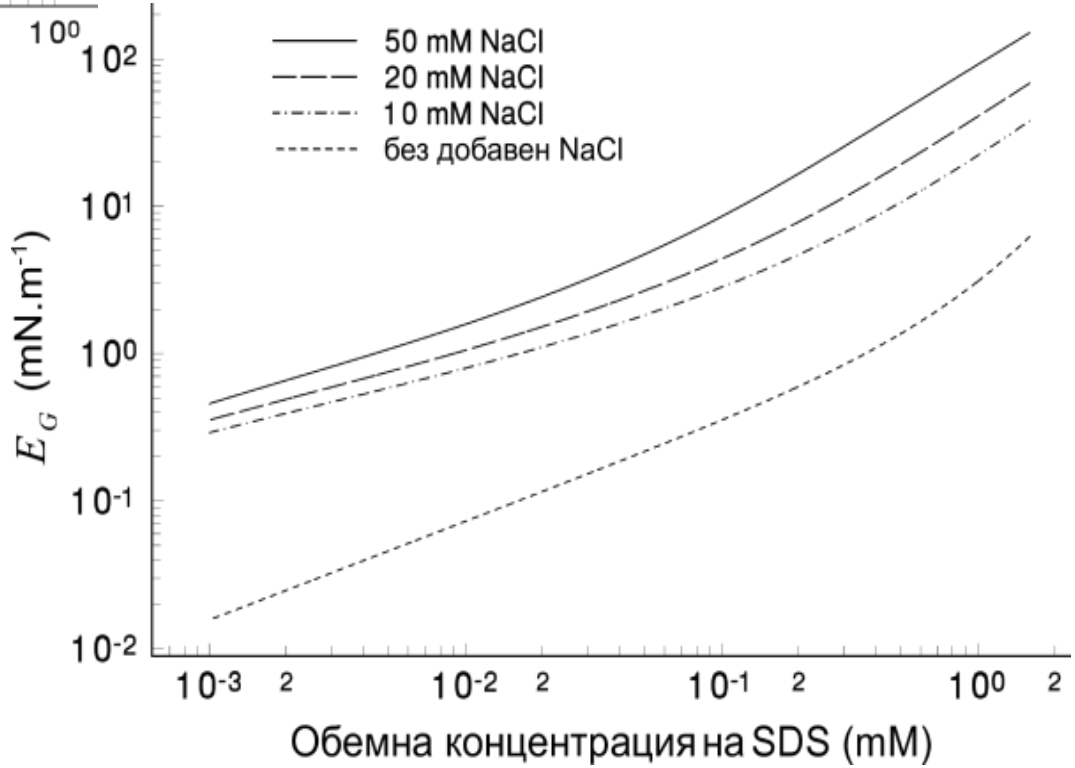
Ефект на повърхностната еластичност: *<u>повърхностната (гибсовата) еластичност е линеен член в израза за релаксацията на повърхностното напрежение</u>*

ефект от повърхностната еласитичност



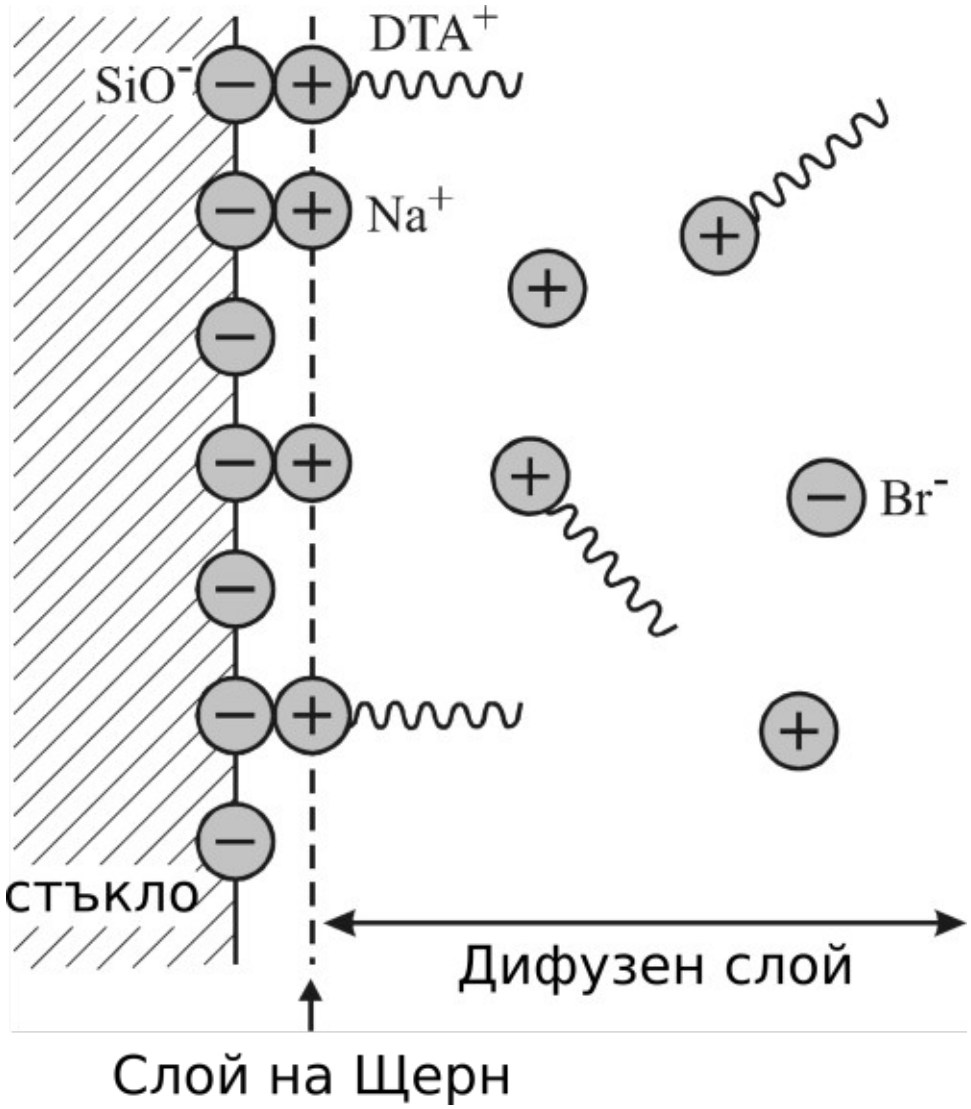
изчислени стойности на повърхностната (гибсова) еластичност за същите концентрации на ПАВ и добавен електролит

изчислено <u>релаксационното време на повърхностното напрежение</u> при различни концентрации на ПАВ и добавен електролит



Глава IV: *Определяне на адсорбцията на йонни ПАВ върху ...*

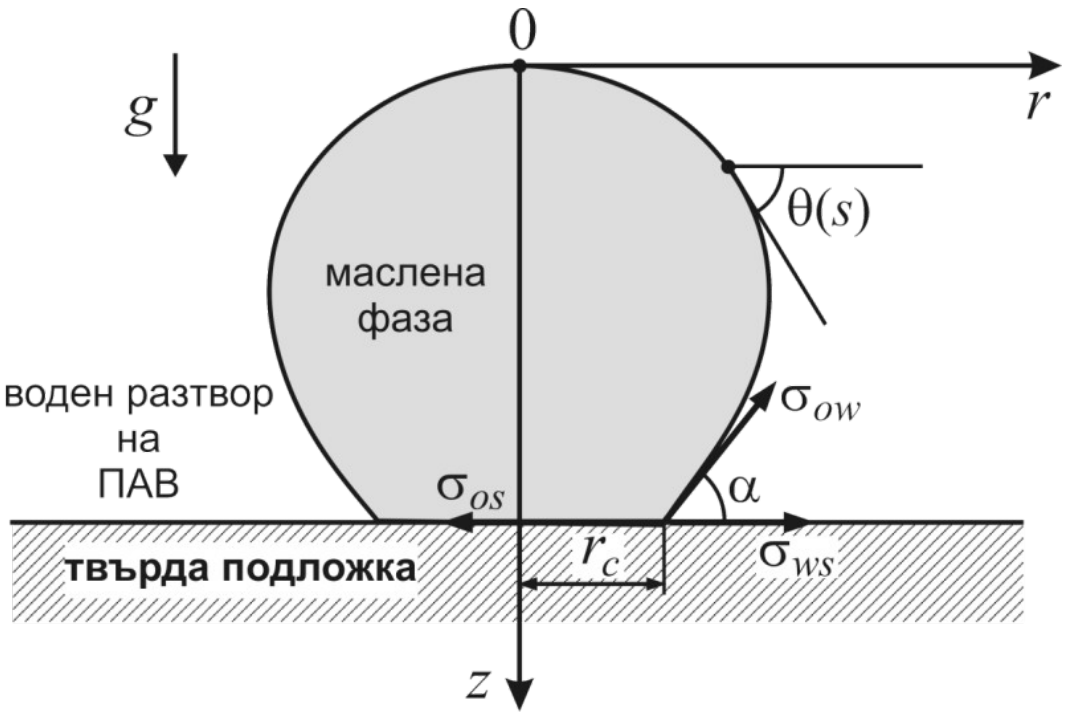
✔ ***експериментална система:*** ***стъклени частици с различен профил в разтвор на DTAB и добавен електролит (NaCl)***



✔ ***теоретичен модел:***

- ***локализирана адсорбция***
- ***<u>отчитане на ζ - потенциала</u> чрез уравнението на Гуи***
- ***<u>описание на адсорбцията на DTA+</u> чрез изотерма за локализирана адсорбция***
- ***използване на изотермата на Щерн за <u>описание на адсорбцията на Na+</u>***

ТЕОРЕТИЧЕН МОДЕЛ



схематично представяне на маслена капка върху стъклена подложка в разтвор на ПАВ и силовия баланс на контактната линия

r_c ***- радиус на трифазната контактна линия***

g ***- земно ускорение***

σ_{os} ***- междуфазово напрежение на границата вода/стъкло***

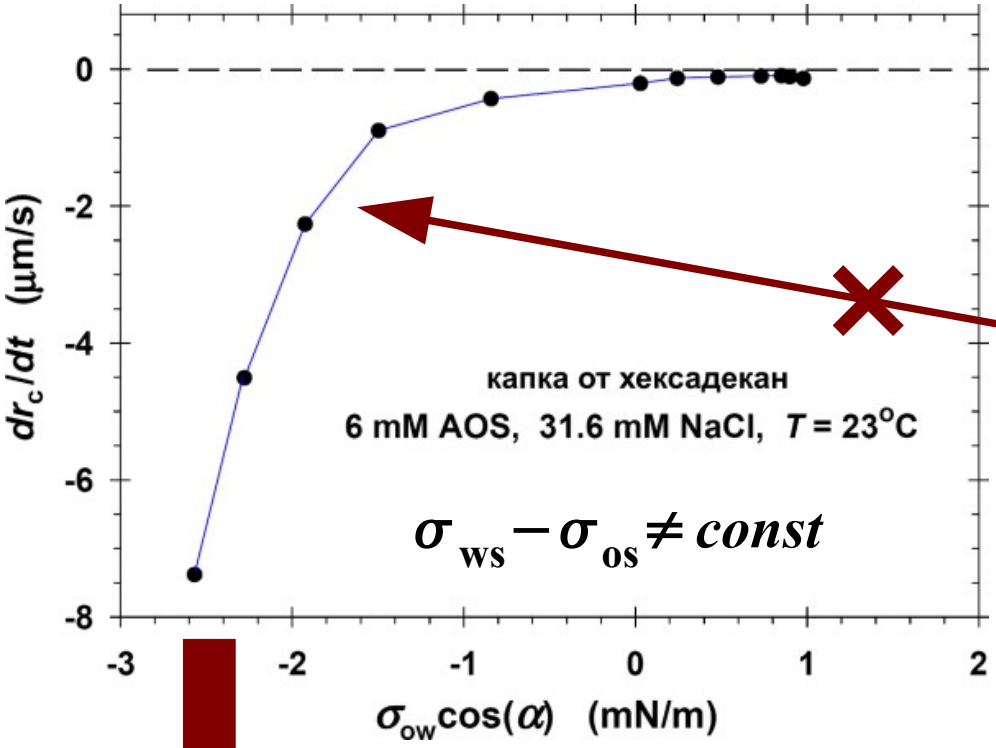
σ_{ow} ***- междуфазово напрежение на границата масло/вода***

σ_{ws} ***- междуфазово напрежение на границата вода/стъкло***

α ***- в тези глави е контактен ъгъл***

θ ***- текущ ъгъл на наклон на профила***

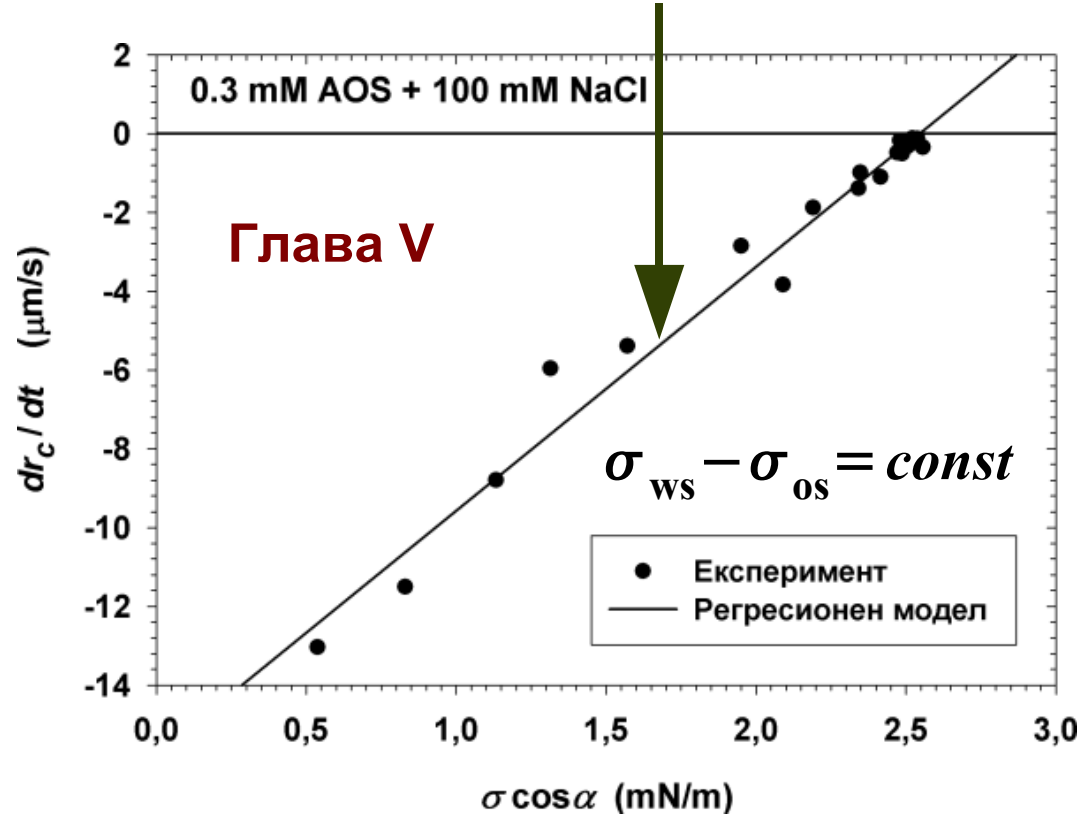
ИНТЕРПРЕТАЦИЯТА НА ЕКСПЕРИМЕНТА



скорост на спонтанно движение на контактната линия

при промяна на условията, моделът от Глава V не може да опише експерименталните данни

$$\beta \frac{dr_c}{dt} = \sigma_{ow}\cos\alpha + \sigma_{ws} - \sigma_{os}$$



единствената възможност за описание на данните с модела е при предположението, че

$$\sigma_{ws} - \sigma_{os} \neq const$$

<u>и зависи от времето</u>

ТЕОРЕТИЧЕН МОДЕЛ

$$r_c\left(t_{in}+\Delta t\right)=r_c\left(t_{in}\right)+\frac{\sigma_{ow}}{\beta}\int_0^{\Delta t}\cos\left[\alpha\left(\hat{t}\right)\right]d\hat{t}-\frac{\Delta\sigma}{\beta}\Delta t+A\frac{t_p}{\beta}\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta t}{t_p}\right)\right]$$

$$\Delta t\equiv t-t_{in}$$

$$A=\gamma\exp\left(-\frac{t_{in}}{t_p}\right)$$

$$\gamma\equiv\left(\lambda_{ws}+\lambda_{os}\right)\frac{c_{eq}}{2}$$

$$\Delta\sigma\equiv\sigma_{os}\left(\frac{c_{eq}}{2}\right)-\sigma_{ws}\left(\frac{c_{eq}}{2}\right)$$

t_{in} - *начален момент на видеозапис*

t_p - *характерно време за проникване на вода в повърхностния слой на подложката*

c_{eq} - *равновесна концентрация на вода в гел-слоя*

$\lambda_{ws},\lambda_{os}$ - *коефициенти на пропорционалност*

параметри на модела: $\beta,\Delta\sigma,A,t_p$

Глава VI: резултати и заключения

✔ предложихме експериментален метод за изследване процеса на отделяне на хексадеканови капки от стъклени пластинки;

✔ изследвахме влиянието на температурата, концентрацията на ПАВ и добавен електролит в разтвора върху процеса на отделяне на капките и установихме, че влиянието на нито един от тях не може да се пренебрегне;

✔ теоретичният модел, развит в Глава V, не описва измереното спонтанно движение на трифазната контактна линия;

✔ предложен е нов теоретичен модел, който отчита проникването на вода в повърхностния слой на пластинките и образуването на гел-слой;

✔ моделът е проверен чрез числена обработка на експерименталните данни и е получено много добро съгласие между теория и експеримент.