

УДК 661.184

Vladimir A. Malov

В.А. Малов¹

THE ADSORPTION LAYER THICKNESS OF SOLUTIONS OF PARTIALLY MISCIBLE SURFACTANTS

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovsky Pr., 26, St Petersburg, 190013, Russia
e-mail: colloid_chemistry_dept@technolog.edu.ru

The anomalies of surface tension polytherms for partially miscible surfactants under the conditions near the critical point are discussed. It is assumed that a saturated solution with the concentration corresponding to the temperature is formed in the surface layer at a certain concentration as a result of positive surfactant adsorption. By using the finite layer thickness method and experimental surface tension isotherm, the calculations of adsorption layer thickness for the following partially miscible surfactants aqueous solutions have been carried out: n-butyl alcohol, n-amyl alcohol, n-hexyl alcohol, n-valeric acid and n-caproic acid. The result obtained is compared with the results of calculations by two other methods: the method of "symbasis" and the method based on the ratio between the specific adsorption relative to equimolecular dividing surface and the true content of the surfactant in the surface layer.

Key words: surfactants, adsorption layer thickness

В середине прошедшего столетия в ряде публикаций [1-5] обсуждались особенности поверхностных явлений в растворах, компоненты которых смешиваются ограниченно. Интерес к этим системам связан с тем, что в условиях, близких к критической точке растворимости, при определённой концентрации раствора в его поверхностном слое концентрация достигает предела растворимости. Возможность поверхностного фазового перехода в этих условиях была в литературе предметом дискуссии. По-видимому, она была стимулирована публикацией П.А. Ребиндера и А.Б. Таубмана [6], в которой был обнаружен аномальный вид политерм поверхностного натяжения σ водных растворов *n*-толуидина: поверхностное натяжение чистых жидкостей уменьшалось с увеличением температуры практически по линейному закону, а у растворов средних концентраций нарушался линейный характер политерм. В определённом интервале температур наблюдался даже положительный знак температурного коэффициента поверхностного натяжения (σ_T). Авторы публикаций [1-3] считали, что в результате положительной адсорбции поверхностно-активного компонента в поверхностном слое достигается концентрация, характерная для зоны расслаивания раствора и поэтому в поверхностном слое раствора происходит его расслаивание на две поверхностные фазы. Поводом для таких суждений явились

О ТОЛЩИНЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСТВОРОВ ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия
e-mail: colloid_chemistry_dept@technolog.edu.ru

*Обсуждаются аномалии политерм поверхностного натяжения, характерные растворам ограниченно растворимых поверхностно-активных веществ в условиях, близких к критической точке растворимости. Предполагается, что при некоторой концентрации раствора в поверхностном слое в результате положительной адсорбции ПАВ образуется насыщенный раствор с концентрацией, характерной температуре раствора. Основываясь на методе слоя конечной толщины и экспериментальной изотерме поверхностного натяжения, проведены расчёты толщины поверхностного слоя водных растворов ограниченно растворимых поверхностно-активных веществ: *n*-бутилового, *n*-амилового и *n*-гексилового спиртов, *n*-валериановой и *n*-капроновой кислот. Полученный результат сопоставляется с результатами расчётов выполненных двумя другими методами: методом «симбатности» и методом, основанном на соотношении между удельной адсорбцией относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности и истинным содержанием ПАВ в поверхностном слое.*

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, толщина поверхностного слоя

полученные экспериментально политермы систем нитробензол-*n*-гексан и анилин-циклогексан в виде ломаной линии, а также политерма с максимумом для системы метилэтилен-метанол. Эти аномалии авторы указанных статей [1-3] связывали с расслаиванием поверхностного слоя.

Термодинамический анализ влияния температуры на поверхностное натяжение [7, 8] свидетельствует о том, что у чистых жидкостей поверхностное натяжение с ростом температуры вдаль от критического состояния уменьшается. В не очень широком интервале температур зависимость близка к линейной. Этот результат подтверждается многочисленными экспериментальными данными. Температурный коэффициент поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) может быть разного знака. На него оказывает влияние изменение состава поверхностного слоя при изменении температуры. В системах, которым свойственна верхняя критическая точка растворения, с ростом температуры повышается растворимость ПАВ и, следовательно, уменьшается его адсорбируемость. Поэтому при больших концентрациях раствора и большой адсорбции ПАВ изменение состава поверхностного слоя будет заметно влиять на знак σ_T . В системах с нижней критической точкой растворения при повышении температуры растворимость ПАВ будет уменьшаться и, следовательно, может

¹ Малов Владимир Александрович, канд. хим. наук, доцент, каф. коллоидной химии, e-mail: colloid_chemistry_dept@technolog.edu.ru
Vladimir A. Malov, PhD (Chem.), Associate Professor, Colloid Chemistry Department

измениться знак σ . Таким образом различный вид поли-термы поверхностного натяжения можно объяснить не привлекая гипотезу о поверхностном фазовом переходе.

Автор статей [1-3] на наш взгляд не принимает во внимание возможность следующего сценария адсорбционного процесса. Очевидно, что при некоторой концентрации раствора концентрация ПАВ в поверхностном слое будет равна величине, соответствующей точке на левой ветви бинодали при данной температуре. Этот насыщенный раствор в микрообъемах устойчив. Поэтому на наш взгляд с равным правом можно предполагать, что при концентрации большей величины соответствующей отмеченной точке на бинодали концентрация в поверхностном слое раствора не будет изменяться, а увеличение адсорбции при увеличении концентрации раствора будет приводить к увеличению толщины адсорбционного слоя.

Как известно, при изучении адсорбции на поверхности растворов используются теория Гиббса и метод слоя конечной толщины (СКТ). В теории Гиббса состав поверхностного слоя оценивается величиной удельной адсорбции Γ , представляющей собой поверхностный избыток, отнесенный к единице поверхности. В методе СКТ состав поверхностного слоя характеризуют физически более понятной величиной – молярной долей растворенного вещества y , усредненной по сечению поверхностного слоя. Показано [7, 8], что эти характеристики поверхностного слоя связаны друг с другом следующим соотношением (предполагается аддитивность молярного объема в поверхностном слое):

$$\Gamma = \frac{y-x}{1-x} \cdot \frac{z}{v_2 + (v_1 - v_2)y}, \quad (1)$$

где z – толщина поверхностного слоя, v_1 и v_2 – молярные объемы растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Таким образом, метод слоя конечной толщины позволяет рассчитать толщину поверхностного слоя, предполагая рассмотренный выше сценарий адсорбционного процесса.

В настоящее время сведения о толщине поверхностного слоя растворов ПАВ получены на основании условия устойчивости поверхностного слоя к случайным изменениям его толщины [7, 8]. Этим методом, получившим название метода «симбатности» [9], оценивается минимальная возможная толщина поверхностного слоя. Основываясь на критерии симбатности ($dy/dx > 0$) и формуле (1) получено следующее неравенство [7, 8]:

$$z > (v_1 - v_2) \Gamma_1 - [v_2 + (v_1 - v_2) x_1] d\Gamma/dx_1, \quad (2)$$

где $\Gamma_1 = \Gamma(1-x_1)$ – удельная адсорбция относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Толщину поверхностного слоя можно оценить также, используя метод, основанный на соотношении поверхностного избытка и истинного содержания ПАВ в поверхностном слое [10]. Расчётная формула имеет следующий вид:

$$z = \frac{abx}{RT} \cdot \frac{1+ax(a+2)}{(1+ax)^2} \cdot \frac{1}{1+2ax} \cdot \frac{Mx + M_p(1-x)}{\rho} \cdot (1+x \frac{d \ln \gamma}{dx})^{-1}, \quad (3)$$

где M и M_p – молекулярная масса растворенного вещества и растворителя, соответственно, y – коэффициент активности растворенного вещества, ρ – плотность раствора.

Таким образом, толщину поверхностного слоя растворов ограниченно растворимых ПАВ, рассчитанную по формуле (1) можно сопоставить с результатами расчета другими методами и проверить, насколько оправдано предположение о том, что в таких системах адсорбционный процесс сопровождается ростом толщины поверхностного слоя при сохранении его концентрации.

Экспериментальные данные по зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора, необходимые для проведения расчётов, взяты из справочной литературы [11-13]. Изучена адсорбция на поверхности водных растворов *n*-бутилового, *n*-амилового и *n*-гексилового спиртов, *n*-валериановой и *n*-капроновой кислот. Исследование экспериментальных данных показало, что зависимость $\sigma = f(x)$ удовлетворительно передаётся ниже приведённым уравнением (4), предложенным в ряде работ [14-17] и являющимся первым членом разложения уравнения Шишковского в степенной ряд [18]:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_0 - \sigma = b \frac{ax}{1+ax}, \quad (4)$$

где σ_0 и σ – поверхностное натяжение растворителя и раствора концентрации x , a и b – эмпирические константы, связанные с константами уравнения Шишковского следующим образом: $a = A/2$, $b = 2B$.

Проведены расчёты толщины поверхностного слоя пяти указанных выше растворов по формуле (1). Предполагалось при этом, что молярная доля растворенного вещества y в поверхностном слое равна растворимости адсорбирующегося вещества при данной температуре. Удельную адсорбцию рассчитывали по уравнению изотермы адсорбции, полученной на основании уравнения Гиббса и уравнения (4) с учётом поправки на неидеальность раствора:

$$\Gamma = \frac{b}{RT} \cdot \frac{ax}{(1+ax)^2} \cdot (1+x \frac{d \ln \gamma}{dx})^{-1}, \quad (5)$$

где γ – коэффициент активности растворенного вещества.

Результаты расчётов по формулам (1), (2) и (3) представлены в таблицах 1-5.

Толщина поверхностного слоя, рассчитанная по этим формулам, помечена соответствующим нижним индексом (Z_1 , Z_2 , Z_3). В заголовках таблиц приведены коэффициенты линейной корреляции R^2 , указывающие надёжность линейной аппроксимации линейной формы уравнения (4). Расчёты минимальной возможной толщины (Z_2) при малых концентрациях дают физически нереальный результат – отрицательный знак толщины.

Таблица 1. Толщина поверхностного слоя водных растворов *n*-бутилового спирта при 25°C; растворимость $x = 0,0192$; $a = 234,6$ и $b = 0,05648$. $R^2 = 0,9982$.

x	$Z_1 \cdot 10^8$, м	$Z_3 \cdot 10^9$, м	$Z_2 \cdot 10^9$, м
0,00213	0,56	5,48	–
0,00392	0,70	7,98	–
0,00691	0,82	8,98	2,84
0,00993	0,96	8,69	2,93
0,01340	1,30	8,02	2,48
0,01588	1,96	7,52	2,16
0,01795	4,15	7,14	1,92

Таблица 2. Толщина поверхностного слоя водных растворов *n*-амилового спирта при 20°C; растворимость $x = 0,00447$; $a = 859,1$ и $b = 0,05243$. $R^2 = 0,9966$.

x	$Z_1 \cdot 10^8$, м	$Z_3 \cdot 10^8$, м	$Z_2 \cdot 10^8$, м
0,00003	0,24	0,03	–
0,00007	0,46	0,09	–
0,00014	0,84	0,29	–
0,00027	1,42	0,80	–
0,00054	2,14	1,72	–
0,00108	2,86	2,68	–
0,00216	3,82	2,97	1,26

Таблица 3. Толщина поверхностного слоя водных растворов *n*-гексилового спирта при 20 °С; растворимость $x = 0,00125$; $a = 3013,4$ и $b = 0,0564$. $R^2 = 0,9981$.

x	$Z_1 \cdot 10^7$, м	$Z_3 \cdot 10^7$, м	$Z_2 \cdot 10^8$, м
0,00013	0,73	0,53	–
0,00018	0,88	0,72	–
0,00029	1,08	0,99	–
0,00044	1,26	1,10	3,29
0,00056	1,41	1,12	4,47
0,00088	2,25	1,04	4,26

Таблица 4. Толщина поверхностного слоя водных растворов *n*-валериановой кислоты при 25 °С; растворимость $x = 0,00868$; $a = 1344,6$ и $b = 0,03849$. $R^2 = 0,9926$.

x	$Z_1 \cdot 10^9$, м	$Z_3 \cdot 10^8$, м	$Z_2 \cdot 10^8$, м
0,0004	7,63	1,64	–
0,0006	8,84	2,26	–
0,0008	9,44	2,64	–
0,0010	9,71	2,86	0,76
0,0012	9,82	2,98	1,25
0,0016	9,78	3,04	1,58
0,0020	9,65	2,98	1,58
0,0024	9,53	2,87	1,47

Таблица 5. Толщина поверхностного слоя водных растворов *n*-капроновой кислоты при 25 °С; растворимость $x = 0,00150$; $a = 2459,9$ и $b = 0,05205$. $R^2 = 0,9974$.

x	$Z_1 \cdot 10^7$, м	$Z_3 \cdot 10^8$, м	$Z_2 \cdot 10^8$, м
0,00016	0,58	4,50	
0,00024	0,71	6,38	
0,00031	0,79	7,50	
0,00039	0,86	8,32	
0,00047	0,93	8,80	1,52
0,00054	0,98	9,04	2,49
0,00062	1,05	9,16	3,11
0,00069	1,11	9,18	3,38
0,00078	1,21	9,12	3,51

Результаты расчётов, приведённые в таблицах, свидетельствуют, во-первых, о том, что в изученных системах толщина поверхностного слоя растворов существенно выше толщины монослоя. По порядку величины она близка к эффективной толщине двойного электрического слоя, образующегося на межфазной поверхности в растворах электролитов. Во-вторых, следует обратить внимание на то, что результаты расчетов, основанных на равновесных свойствах растворов, совпадают не только по порядку величины, но в некотором диапазоне концентраций для некоторых систем отличаются всего на несколько процентов. Полученные результаты дают основание предполагать, что в условиях, близких к критической точке растворимости, после достижения предела растворимости ПАВ в поверхностном слое адсорбционный процесс будет сопровождаться ростом толщины поверхностного слоя при сохранении его концентрации.

Выводы

1. Основываясь на результатах термодинамического анализа, проведённого в ряде работ, показано, что наблюдаемые аномалии полтерм поверхностного натяжения, можно объяснить, не привлекая гипотезу о расслаивании поверхностного слоя на две поверхностные фазы.

2. Предполагается, что при некоторой концентрации раствора в поверхностном слое в результате положительной адсорбции ПАВ образуется насыщенный раствор с концентрацией, характерной температуре раствора.

3. Используя литературные данные об изотермах поверхностного натяжения пяти водных растворов ПАВ, проведены расчёты толщины поверхностного слоя растворов тремя методами. На основании результатов этих расчётов высказано предположение о том, что в условиях, близких к критической точке растворимости, после достижения предела растворимости ПАВ в поверхностном слое адсорбционный процесс сопровождается ростом толщины поверхностного слоя при сохранении его концентрации.

Литература

1. Тейтельбаум Б.Я. Поверхностное расслаивание в двойных жидких системах // Докл. АН СССР. 1949. Т. 65. № 3. С. 303-307.
2. Тейтельбаум Б.Я. К вопросу о поверхностном расслаивании и пенообразовании // Коллоидный журн. 1952. Т. 14. № 4. С. 292-295.
3. Тейтельбаум Б.Я. Исследование поверхностного слоя жидких систем. VII. Поверхностное расслаивание и объёмные свойства растворов двойных систем // Коллоидный журн. 1955. Т. 17. № 1. С. 57-61.
4. Старобинец Г.Л. О причинах пенообразования в бинарных смесях органических веществ // Коллоидный журн. 1951. Т. 13. № 5. С. 397-400.
5. Семенченко В.К. Основные свойства обобщенных критических явлений // Журн. физической химии. 1952. Т. 26. № 9. С. 1337-1342.
6. Reh binder P., Taubmann A. Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle in Abhängigkeit von der Trennungsfläche // Z. phys. Chem. 1930. Bd. 147. Heft 3. С. 188-205.
7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967. 388 с.
8. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. СПб.: «Лань», 2013. 240 с.
9. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит. 2008. 278 с.
10. Малов В.А. Метод расчёта толщины поверхностного слоя растворов неионогенных поверхностно-активных веществ // Известия СПбГТИ(ТУ). 2012. № 15(41). С. 23-24.
11. Поверхностно-активные вещества. / Под ред. Абрамзона А.А. и Гаевого Г.М. Л.: Химия, 1979. 376 с.
12. Абрамзон А.А. [и др.]. Поверхностно-активные вещества и моющие средства: справ. / Под ред. Абрамзона А.А. М.: ТОО НТР «Гиперокс», 1993. 270 с.
13. Справочник химика. Т. Ш. М.: Химия 1964 г. 1008 с.
14. Stachorsky K.M. Oberflächenspannung flüssiger mischungen // Z. f. Elektrochem. 1928. Bd 34. S.. 111-112.
15. Eberhart J.G. The Surface Tension of Liquid Mixtures // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. N 4. P. 1183-1186.
16. Павлов П.Н. Поверхностное натяжение: сб. тр. Одесского гос. ун-та. г. Одесса: ОГУ., 1949. 136 с.
17. Решетников М.А. К обобщённому уравнению аддитивности для изменения свойств бинарного раствора // Докл. АН СССР. 1949. Т. 68. № 4. С. 709-712.
18. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Наука. 1986. с. 544.