

Софийски Университет “Свети Климент Охридски”

Факултет по Химия и Фармация

Катедра ”Физикохимия”

Диляна Стефанова Иванова

**ИЗТЪНЯВАНЕ И КРИТИЧНА ДЕБЕЛИНА НА ПЕННИ
ФИЛМИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ НА СМЕСИ ОТ
n-ДОДЕЦИЛ- β -D-МАЛТОЗИД С НЕЙОННИ И ЙОННИ ПАВ**

Автореферат

на дисертация, представена за присъждане на образователната и
научна степен “Доктор”

4.2. Химически науки (Физикохимия)

Научни ръководители: проф. дхн Емил Деянов Манев

проф. д-р Жана Крумова Ангарска

София, 2016

Дисертационният труд съдържа 147 страници, 10 таблици, 42 фигури и 6 приложения. Цитирани са 121 литературни източника.

Номерацията на частите, фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази от дисертацията. Пълните наименования на цитираните литературни източници са включени в дисертацията.

УВОД

Основа, цел и структура на дисертацията

Повърхностно-активните вещества (ПАВ) се използват в редица химико-технологични, биохимични, фармацевтични и други производства, поради способността им да модифицират повърхностите (хидрофилизация или хидрофобизация), да защитават от агрегация колоидните частици и да се организират в обема до мицели (агрегати с наноразмери), в които се солубилизират полезни или вредни вещества. От разтвори ПАВ се адсорбират и определят реологичните свойства и електрическия заряд на междуфазните граници, отговорни за стабилността на колоидно-дисперсните системи (КДС). Частиците на дисперсната фаза (ДФ) контактуват помежду си чрез течни слоеве, образувани от дисперсната среда (ДС), които при определени условия могат да се превърнат в тънки течни филми (ТТФ) с дебелина по-малка от 100 nm. Този филм, получен между две газови фази се нарича пенен филм (ПФ) и е удобен модел за теоретично и експериментално изследване на силите, определящи стабилността на КДС - пяна.

През последните години при изследванията на равновесните свойства и кинетичната стабилност на ПФ се използват смеси от ПАВ, при което се търси синергичният ефект, за да бъде понижена ефективната детергентна концентрация и да се намали замърсяването на околната среда.

Нейонните ПАВ имат висока адсорбционна активност и са предпочитани в практиката, защото са нечувствителни към промените в температурата, рН и концентрацията на Са и Mg йони във водата. Поради тези причини обект на настоящото изследване са пенни филми, получени от разтвори на смеси на нейонното ПАВ n-додецил- β -D-малтозид ($C_{12}G_2$) с други ПАВ. Този детергент спада към групата на захарните ПАВ и съответно е нетоксичен и лесно биоразградим. Информация за неговите преимущества, като алтернатива на някои от досега използваните нейонни ПАВ има в [Stubenrauch et al., 2002; Muruganathan et al., 2004; Sugar-based surfactants - Ed. Ruiz, 2009].

Като добавки към него бяха използвани други две, също нейонни, ПАВ: хексаетиленгликолов монододецил етер ($C_{12}E_6$) и додеканол ($C_{12}EO$). Полиоксиетиленовите ПАВ, индивидуално и в смеси с други ПАВ, са интензивно използвани в практиката като стабилизатори на пени и емулсии, поради способността им силно да понижават повърхностното напрежение и критичната концентрация на мицелообразуване (СМС) [Stubenrauch all. 2010]. Чувствителността им към рН и температурата на средата ограничават тяхната употреба. Додеканол се съдържа в много търговски ПАВ, като остатъчен примес при производството им. Неговата висока адсорбционна активност [Bergeron, 1997], способността му да увеличава повърхностния вискозитет [Karakashev et al. 2007] и еластичност [Fruhner et al. 1999], както и да образува стабилна пяна в смес с други ПАВ, каквато не се образува от чист додеканол, го правят подходяща добавка в смесите от ПАВ.

Използването на йонни ПАВ също има много предимства, едно от които е, че чрез подходяща молна част в смес с нейонно ПАВ може да се контролира плътността на повърхностния заряд, както и дебелината и вида на ПФ. Затова като добавка към $C_{12}G_2$ сме използвали и катийонно ПАВ - додецил триметил амониев бромид ($C_{12}TAB$). Той е често използван като стабилизатор на пяна и пенни филми [Bergeron 1997; Schlarmann et al. 2006; Buchavzov 2007], както и като добавка към нейонни ПАВ [Buchavzov et al. 2007; Patil et al. 2008; Ivanova et al. 2011]. Освен това, смесите с него имат и практическа значимост, свързана с неговото антисептично, бактерицидно и фунгицидно действие.

Повърхностните свойства на смеси от горе изброените вещества са изследвани в [Buchavzov, 2007 PhD; Buchavzov et al., 2007; Angarska et al., 2007; Tachev and Angarska, 2007; Patil et al., 2008; Stubenrauch et al., 2010; Ангарска и съавт., 2010]. В тези работи има данни за повърхностното напрежение, СМС, адсорбцията и Гибсовата еластичност на смесените адсорбционни слоеве. Данни за равновесните свойства и стабилността на ПФ от разтвори на индивидуалните вещества и техните смеси са представени в работите на [Stubenrauch et al., 2010; Boos et al., 2013; Muruganathan et al. 2004, 2006]. В тях е анализирана и корелацията между стабилността и свойствата на ПФ с тези на макросистемата – пяна.

В практиката голямото количество пяна може да бъде както желан, така и нежелан продукт, което определя различното отношение към нейното получаване и стабилност, зависими от кинетичната стабилност на ПФ. Причината за възникване на кинетична неустойчивост е, че във входа на изтъняването на ПФ, нараства ефектът на възникналите повърхностни сили. При преобладаващо привличане между филмовите повърхности, скоростта на изтичане нараства и се достига до дебелина, наречена “критична” (h_{cr}). При тази дебелина филмът се скъсва или в него се образуват по-тънки образувания, наречени “черни петна” и той може да се превърне в стабилен черен филм, с дебелина под 15 nm. Теориите, описващи кинетичното поведение на ПФ са създадени за филми от разтвори на индивидуални ПАВ и са проверени в работите на [Radoev et al., 1983; Rao et al., 1982]. Оскъдни са данните за приложимостта на тези теории за ПФ от смесени разтвори. Първите данни за кинетичните свойства на ПФ от смеси на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$, представени чрез коефициента на изтъняване (α) и h_{cr} , са получени от Ангарска et al. [2007], Иванова и съавт. [2007], Simulescu et al. [2008], Stubenrauch et al. [2010], а за филми от $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_0$ от Ангарска и съавт. [2008]. Направени са опити за интерпретиране на експерименталните данни с наличните в литературата модели за изтъняването и подходи за изчисляване на h_{cr} . Възможните причини за несъответствието са свързани с начина на измерване на h_{cr} или с използваните уравнения, но не е предложен път за корекции, подобряващи корелацията. За преодоляване на грешката, при изчисляване на h_{cr} , могат да се внесат корекции, ориентирани към правилен подбор на Хамакерова константа и включване на допълнителни не-DLVO сили към движещата сила на филмовото изтъняване. Необходимо е и прецизиране на измерването на h_{cr} чрез микроинтерферометричния метод. Важно е да се отчете не само размера на филма, но и мястото, в което се определя интензитетът на отразената от филмовите повърхности светлина, особено за филми с радиус над 0.05mm - нехомогенни по дебелина.

Горе казаното показва, че има необходимост от генерирането на систематични експериментални данни за скоростта на изтъняване и критичната дебелина за едни и същи филми, но получени от смесени разтвори. Това е важно, защото те могат да бъдат използвани в няколко насоки: (i) да се провери влиянието на различни фактори (сърфактантна концентрация, вид на добавката, молно съотношение между ПАВ в сместа) върху α и h_{cr} ; (ii) да се провери дали зависимостта на h_{cr} от повърхностното напрежение и радиуса на филма съответстват на зададените според теорията; (iii) да се сравнят измерените h_{cr} с изчислените с различни подходи и различни скорости на изтъняване.

Разгледаните аспекти съвкупно определяха целта на настоящата дисертация:

Да се изследва комплексно кинетичното поведение на пенни филми от смесени разтвори на захаридно ПАВ с нейонни и йонни ПАВ, чрез генерирането на систематични експериментални данни за скоростта на изтъняване, критичната дебелина и прехода на филма в критичното състояние (скъсване или образуване на равновесен “черен филм”).

Целта е реализирана чрез изпълнение на следните задачи:

➤ Усъвършенстване на процедурата за определяне на скоростта на изтъняване и критичната дебелина по интерферометричния метод за постигане на: прецизен избор на участъците от филма за измерване на $h(t)$ и определяне на стойностите на h_{cr} ; точно оценяване на филмовия радиус; точно установяване на времето до критичното и равновесно състояние.

➤ Получаване на систематични експериментални данни за скоростта на изтъняване и критичната дебелина на пенни филми от смесени разтвори, при вариране на експерименталните условия: радиус на филма, типа и концентрацията на ПАВ, йонната сила и молното съотношение между компонентите в сместа.

➤ Целенасочено съпоставяне на кинетичното поведение на филми от смеси с това на филми от разтвори на индивидуалните вещества с цел: (i) намиране на особеностите в поведението на филмите от смеси; (ii) проверка на валидността на уравненията за скоростта на изтъняване и критичната дебелина за филми от смеси.

➤ Изчисляване на критичната дебелина по три начина: (i) чрез подхода на $Vrij$; (ii) чрез уравнението на Радоев – Шелудко – Манев и (iii) чрез уравнението на Coops и различни уравнения за скоростта на изтъняване (Reynolds, Манев-Цеков-Радоев), в това число и чрез експерименталната скорост на изтъняване. Сравнение на експериментално измерените критични дебелини с теоретично получените. Анализ на несъответствията между измерените и изчислените критични дебелини и предлагане на метод за коригирането им.

* * *

Дисертацията е структурирана по следния начин:

Глава 1 Представя теориите за скоростта на изтъняване, критичната дебелина и силите действащи в пенния филм. Направен е преглед на повърхностните свойства на индивидуалните и смесени разтворите на ПАВ ($C_{12}G_2$, $C_{12}E_0$, $C_{12}E_6$ и $C_{12}TAB$) и на кинетичните и равновесните свойства на получените от тях ПФ.

В **Глава 2** са описани използваните материали, методи и изчислителни процедури.

В **Глава 3** са представени експерименталните резултати за равновесните свойства, скоростта на изтъняване и критичната дебелина на пенни филми от индивидуалните ПАВ $C_{12}G_2$, $C_{12}E_6$ и $C_{12}TAB$ и техните смеси. Те са дискутирани с някои от наличните теории за скоростта на изтъняване и критичната дебелина. За логическо представяне на експерименталните данни, при варираните експериментални условия, в тази глава са обособени четири отделни раздела:

1. Експериментални условия и корелацията им с равновесното състояние на филмите.
2. Експериментални данни за скоростта на изтъняване на изследваните филми.
3. Експериментални данни за критичната дебелина на изследваните филми.
4. Сравнение между измерените и изчислените критичните дебелини на пенни филми от нейонни, йонни ПАВ и техни смеси.

В края на всеки раздел са представени резултати и заключения, произтичащи от данните и дискусиата им.

В края на тази глава са представени обобщените резултати и изводи от изследването.

В края на дисертацията са формулирани научните приноси на изследването.

Глава I . ТЕОРЕТИЧНА ОСНОВА И ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

1. Тънък течен филм: взаимодействия, еволюция и критична дебелина

1.1. Сили действащи в тънкия течен филм

От математическа гледна точка ТТФ е тримерно образуване с един линеен параметър (дебелината, $h < 100$ nm) много по-малък от останалите, а от физическа гледна точка той е ламела, в която взаимодействията между прилежащите фази през филма не могат да се пренебрегнат. Според Дерягин и Кусаков [Дерягин и Кусаков, 1936], особените свойства на ТТФ се дължат на възникване на допълнително налягане в него, наречено “разклинящо налягане” (Π). Първата количествена теория за стабилността на КДС е DLVO-теорията (Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeek) [Derjaguin & Landau, 1941; Vervey & Overbeek, 1948], Според нея разклинящото налягане се представя чрез уравн.1

$$\Pi = \Pi_{vw} + \Pi_{el} \quad (1),$$

в което: Π_{vw} е вандервалсовият компонент на разклинящото налягане, който се определя от ван-дер-Ваалсовите сили на взаимодействие (f_{vw}). Π_{vw} за плоско-паралелен филм с дебелина h , между две полубезкрайни фази се представят от уравнението:

$$\Pi_{vw} = -\frac{\partial f_{vw}}{\partial h} = -\frac{A_H(h)}{6\pi h^3} \quad (3),$$

където: $A_H(h)$ е Хамакеровата функция, отчитаща природата на взаимодействащите фази. Зависимостта на Π_{el} от h се дава от уравн. 4:

$$\Pi_{el} = 64nKB T \tanh^2\left(\frac{ze_0\varphi_0}{4KB T}\right) e^{-kh} \quad (4),$$

където: n е броят на йоните в разтвора; T е абсолютната температура; k е Дебаевата дължина в електролитен разтвор.

Образуването и стабилността на Нютоновите черни филми (NBF) не се обяснява от DLVO теорията и затова се въвеждат не-DLVO компоненти на Π - стерични, ентروпийни, осцилаторни, хидрофобни, хидратационни и др. [Danov et al., 1999].

1.3. Еволюция на пенен филм от образуването му до критичното състояние

Процесът на образуване и изтъняване на ПФ удобно се моделира чрез динамичния метод на Шелудко и Ексерова [Шелудко и Ексерова, 1959], според който филмът се образува в двойно вдлъбнатата капка, намираща се в стъклен държател с радиус R_c . При приближаването на две мехурчета, под действието на външна сила, между тях се образува течен слой. При намаляване на разстоянието челните части на мехурчетата се деформират и възниква камбановидно образуване, наречено „димпъл”. Димпълът първоначално нараства, след което или се изтласква, или постепенно

се сплесква, така че при достатъчно малък радиус в крайна сметка се образува почти плосък филм. Между филма и мениска се оформя кривина, водеща до появата на капиларно налягане (P_c), изсмукващо течността от филма. При добро умокряне и малки контактни ъгли филм/мениск ($\sin\theta_f = 0$) се получава уравн.116.

$$P_c = 2\sigma \frac{R_c}{R_c^2 - r_f^2} \quad (116),$$

където σ е повърхностното напрежение.

Течните повърхности не са гладки, а са винаги нагънати от симетрични и асиметрични термични вълни. В резултат на флукуации, амплитудата на някоя от асиметричните вълни може да нарасне, което води до флукуационно вдлъбване и възникването на Π_{vw} , което благоприятства изтичането на течността от филма. Под действието на сумарната движещата сила $\Delta P = P_\sigma - \Pi_{vw}$, се оформя филм с радиус r_f . Когато амплитудите на нестабилните вълни от противоположните филмови повърхности, станат близки до $h/2$ се достига до критично състояние. Средната дебелина на филма в момента на критичното му състояние се приема за критична дебелина h_{cr} . В зависимост от свойствата на филмовите повърхности тя може да е: (i) "критична дебелина на скъсване" (h_{br}); (ii) дебелина на образуване на черно петно" (h_{bl}). Според Manev et al., [1974] двете дебелени h_{br} и h_{bl} се обединяват в общия термин критична дебелина (h_{cr}), защото механизмът чрез който се достига до критично състояние е един и същ.

1.4. Скорост на изтъняване на пенен филм

Първото уравнение за скоростта на изтъняване на ПФ е предложено от Шелудко [Scheludko, 1962, 1967]. За хоризонтален, микроскопичен плоско-паралелен филм с тангенциално неподвижни повърхности той предлага уравн.12, използвайки уравнението на Reynolds [1886] за изтичане на течност, притисната чрез външна сила между два твърди диска:

$$V_{Re} = -\frac{dh}{dt} = -\frac{2h^3(P_\sigma - \Pi)}{3\mu r_f^2} \quad (12)$$

Условието за течение между тангенциално неподвижни повърхности, не се реализира в пенни и емулсионни филми, стабилизирани с разтворими ПАВ. В работата на [Radoev et al., 1974] се отчита влиянието на дифузията и повърхностната мобилност (чрез обемния и повърхностния дифузионен коефициенти - D и D_s съответно), както и адсорбцията на ПАВ (чрез $\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma$ и повърхностната концентрация Γ). За отношението между реалната скорост на изтъняване V и изчислената V_{Re} е получено уравн. 13:

$$\frac{V}{V_{Re}} = 1 + b + \frac{h_s}{h} \quad (13),$$

$$b = \frac{3D\mu}{(d\Delta\sigma/dc)} \quad (13a)$$

$$h_s = \frac{6D_s\mu(d\Gamma/dc)}{(d\Delta\sigma/dc)\Gamma} \quad (13b)$$

Друга причина за отклонение във филмовото изтъняване е големината на филмовия радиус. В работата на [Manev et al., 1997] е намерено, че филмите с радиуси по-големи от 0.1 mm не са строго плоско-паралелни и хомогенни по дебелина. За скоростта на изтъняване на такива филми, в които

се оформят канали, разделящи филма на части („домени“), всяка със собствена скорост на изтъняване, е предложено уравн. (14)

$$V_{MTR} = \frac{1}{6\mu} \sqrt[5]{\frac{h^{12}(P_{\sigma} - \Pi)^8}{4\sigma^3 r_f^4}} \quad (14)$$

В горната работа е предложено и емпирично уравнение за скоростта на изтъняване

$$V = -\frac{dh}{dt} = \alpha h \quad (15),$$

където: α е коефициентът на изтъняване; h е моментната дебелина на филма; h_0 е избраната начална дебелина, t е времето на изтъняване от h_0 до h .

В работата на Coons et al., [2005] уравнението на Manev et al., е модифицирано и наречено „полу-емпирично уравнение на MTR“

$$V = V_{Re} l^{3/2}, \quad (16),$$

в което за броя на домените във филма, l е използвано уравн. (176).

$$l = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta P}{h\sigma} \left(\frac{r_f}{4} \right)^2 \right]^{2/5} + \frac{4}{3} \quad (176).$$

Tsekov et al. [2010] предлагат теория за изтъняването на ПФ от йонни ПАВ, което е по-бавно от предвиденото по ”закона на Reynolds”. В тяхното уравнение (18) е отчетено наличието на потоци на движение на противойони от центъра на филма към периферията му и обратно, създаващи „потенциал на течение“

$$V = -\frac{dh}{dt} = \frac{2h^3(P_{\sigma} - \Pi)}{3\mu r_f^2} \times \left\{ 1 - \frac{6}{(kh/2)^3} \frac{[\sinh(kh/2) - (kh/2)\cosh(kh/2)]^2}{\cosh(kh/2)\sinh(kh/2) - kh/2} \right\} \quad (18).$$

1.5. Критерий за стабилност и уравнения за критичната дебелина на пенен филм

Въз основа на флукуационния механизъм на скъсване на изтъняващ филм, предложен в [Scheludko, 1962, 1967], Vrij [1966] създава теория, която включва изтъняването на филма като цяло през времето на неговото флукуационно разрушаване. Идеята в теорията на Vrij е, че минимумът в сумата от времето на изтъняване (τ_d) и времето на скъсване (τ_{br}) определя времето на живот на филма (τ_l). Vrij предлага процедура за определяне на h_{cr} на базата на параметри, които могат да бъдат измерени. Според него h_{cr} съответства на пресечната точка между допирателната към минимума в кривата на $\tau_l = f(h)$ и кривата на $\tau_d = f(h)$. τ_{br} зависи от филмовата дебелина и началната вълнова амплитуда. На най-бързо развиващата се вълна отговаря минимално време:

$$\tau_{min} = \frac{24\sigma\mu}{h^3(d\Pi/dh)^2} \quad (29)$$

Времето на скъсването (τ_{br}) е произведение от това минимално време и една слабо изменяща се величина f , която се представя чрез уравн. (31).

$$\tau_{br} = \tau_{min} f \quad (30)$$

$$f = \frac{1}{2} \ln \frac{2\Pi^{1/2} \sigma h^2}{KT} (2f)^{1/2} \quad (31)$$

В експерименталните изследвания на Манев [1973] не е намерена корелация между измерените и изчислените h_{cr} чрез подходите на Vrij [1966] и Ivanov et al. [1970]. Принос за преодоляване на това несъответствие има работата на Радоев, Шелудко и Манев [Radoev et al., 1983], в която е показано, че зависимостта на h_{cr} от радиуса r_f е по-слаба, ако h_{cr} е измерена в най-тънкото място на филма. Авторите предлагат уравн. (32), като използват концепцията за спонтанното развитие на повърхностната флукуационна вълна и приемат, че за филмовото разрушаване скорост-определящият етап е достигането на филма до състояние на нестабилност.

$$h_{cr} = 0.97 \frac{(k_B T)^{1/10} K_{vw}^{2/5}}{\mu^{1/5} \sigma^{3/10} V^{1/5}} \quad (32),$$

където $K_{vw} = \frac{A_H}{6\pi}$ е ван дер Ваалс – Хамакерова константа. Вече h_{cr} може да се изчисли въз основа на лесно измерими експериментално параметри. Изчисляването на h_{cr} съгласно уравн. 32 може да се осъществи, чрез използване на различни уравнения за скоростта на изтъняване V и параметри на разтвора (μ и σ).

Един нов подход за изчисляването на h_{cr} е предложен от Coons et al. [2005]. Според него ТТФ става нестабилен, когато амплитудата на нагъванията започне да расте. При това условие за h_{cr} е валидно уравн. (37)

$$h_{cr} = 2\zeta_0 C (h_{t,0}^*)^x (P^*)^y \quad (37),$$

където: $\zeta_0 = \sqrt{K_B T / \sigma}$ е първоначалната амплитуда на нестабилната критична вълна; $h_{t,0}^*$ и P^* са безразмерни величини, дефинирани със следните уравнения:

$$h_{t,0}^* = \frac{[A_H r_f^2 / \pi \sigma \alpha_{0,1}^2]^{1/4}}{2\zeta_0} \quad (38)$$

$$P^* = \frac{A_H (R_c^2 - r_f^2)}{12\pi\sigma(2\zeta_0)^3 R_c} \quad (39),$$

в които: $\alpha_{0,1}$ е първия корен на функцията на Бесел от първи вид, нулев порядък; C , x и y са константи, изчислени в работата [Coons et al., 2005], с различни теории за скоростта на филмовото изтъняване (Иванов, MTR или MTR – полуемпирично уравнение) и с отчитане на доминиращата сила в изтъняването - разклинящото налягане, капилярното налягане или и двете. Тази сила се определя въз основа на стойността на параметъра z , дефиниран чрез уравн.40.

$$z = \frac{P^*}{(h_{t,0}^*)^{2.735}} \quad (40)$$

От представените подходи за изчисляване на h_{cr} става ясно, че във всеки един от тях се използва скоростта на изтъняване на филма. В случая, в който се използва експерименталната

скорост на изтъняване α , ограниченията произтичащи от моделите на изтъняване отпадат. Остават ограниченията от математичния модел за получаване на аналитичните изрази за h_{cr} .

2. Експериментални изследвания на повърхностните свойства на единични и смесени разтвори на ПАВ и пенни филми, получени от тях

Прегледът от изследванията са разделени в три групи: изследване на повърхностната активност на единичните и смесени разтвори на $C_{12}G_2$, $C_{12}E_j$ и C_nTAB ($n = 10, 12, 14, 16$); изследване на равновесните свойства на ПФ, получени от горните разтвори; изследване на кинетичното поведение на ПФ. Направено е сравнение и между структурата и свойствата на нейонните ПАВ $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$.

Таблица 1. Адсорбционни параметри на смесите от $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$, $C_{12}E_0$ и $C_{12}TAB$

| $C_{12}G_2:C_{12}E_6$ | | | | |
|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| | СМС (М) | Γ^∞ (mol/m ²) | ϵ (mN/m) | Литературен източник |
| 50:1 | 1.7×10^{-4} | 4.13×10^{-6} | 56 | Buchavzov PhD, 2007 |
| 50:1 | | 4.01×10^{-6} | 332.2 | Tachev et al., 2007 |
| 1:1 | 1×10^{-4} | 3.8×10^{-6} | 54 (45.7 \pm 3.3) | Buchavzov PhD, 2007 |
| | | 4.43×10^{-6} | 179.1 | |
| 1:50 | 8.4×10^{-5} | 3.64×10^{-6} | 53.6 | Buchavzov PhD, 2007 |
| $C_{12}G_2:C_{12}E_0$ | | | | |
| 50:1 | 1.5×10^{-4} | 5.1×10^{-6} | | Buchavzov PhD, 2007 |
| | 1.5×10^{-4} | | 26.3 | Ангарска и съавт., 2010 |

| $C_{12}G_2:C_{12}TAB$ | | | | | | |
|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------|
| | СМС(М) | Γ^∞ (mol/m ²) | Γ_{G_2} (mol/m ²) | Γ_{TAB} (mol/m ²) | ϵ (mN/m) | литература |
| 50:1 | 1.5×10^{-4} | 4.2×10^{-6} | 4.2×10^{-6} | 0 | 53 \pm 4 | Buchavzov PhD, 2007 |
| 1:1 | 3×10^{-4} | 4.0×10^{-6} | 3.3×10^{-6} | 0.7×10^{-6} | 57 \pm 3 | Buchavzov PhD, 2007 |
| 1:50 | 5.1×10^{-3} | 4.4×10^{-6} | 2.6×10^{-6} | 1.8×10^{-6} | | Buchavzov PhD, 2007 |

Въз основа на изотермите на повърхностно напрежение, анализирани с различни модели, са получени данни за СМС, адсорбцията (Γ) и Гибсовата еластичност (ϵ). В Таблица 1 са систематизирани данни за стойностите на адсорбционните параметри според различни източници.

II МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

1. Материали и разтвори

В настоящето изследване са използвани:

❖ нейонните повърхностно активни вещества:

- **п-додецил- β -D-малтозид** $C_{24}H_{46}O_{11}$, ($C_{12}G_2$, чистота > 99.5%) с $M=510.6$, производство на Glukon, СМС= $1.5 \times 10^{-4}M$;

- **додеканол** $C_{12}H_{25}OH$, ($C_{12}E_0$) с $M=186.3$, производство на Merck;

- **хексаетиленгликол монододецил етер** $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$, ($C_{12}E_6$) с $M=450.65$, производство на Merck, СМС= $7.3 \times 10^{-5} M$.

❖ катионното повърхностноактивно вещество: **додецил триметиламониев бромид** $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$, ($C_{12}TAB$) с $M=308.3$, производство на Fluka, пречистено чрез трикратно прекристализиране в чист ацетон, СМС= $1.5 \times 10^{-2} M$.

❖ натриев хлорид (NaCl), производство на Merck;

❖ натриев бромид (NaBr) производство на Sigma.

Тоталната концентрация на ПАВ в разтворите бе представена като число, кратно на критичната концентрация на мицелообразуване (СМС). СМС на смесите са дадени в Таблицы 1 и 2. Работните разтвори бяха приготвяни с бидестилирана вода в деня на експеримента. Експериментите бяха проведени при температура $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

2. Експериментално изследване на пенен филм чрез интерферометричен метод.

Експерименталното изследване на ПФ бе направено с интерферометричния метод [Шелудко и Ексерова, 1959]. Връзката между интензитета I на отразената от филма светлина и дебелината му, при еднакви коефициентите на пречупване на фазовите му повърхности и за нулев порядък на интерференция, се дава с уравн. 42:

$$h = \frac{\lambda}{2\pi n_r} \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + \frac{4R(1-\Delta)}{(1-R)^2}}} \quad (42),$$

където: λ е дължината на вълната на монохроматичната светлина; n_r е коефициентът на пречупване на разтвора във филма; $R = (n_r - 1)^2 / (n_r + 1)^2$; $\Delta = (I - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min})$; I - моментна стойност на интензитета; I_{\min} , I_{\max} - стойности на екстремумите при съответния порядък. Измерването на n_r бе извършвано с рефрактометър на Аббе и бе получено, че стойностите му, за използваните от нас разтвори, са много близки до тази на чиста вода (1.333).

ПФ в настоящата работа бяха получени в клетка на Шелудко и Ексерова [Кругляков и Ексерова, 1991]. Радиусът на пръстена на клетката е $R_c = 2.15$ mm. Изследвани бяха филми с радиуси в интервала 0.05 - 0.15 mm. От всеки разтвор с определен състав бяха образувани най-малко по 15 филма с всеки радиус, на които записвахме изтъняването.

Дебелината на пенния филм беше определяна чрез интензитета на отразената от него светлина по два начина:

I начин – отразената светлина от определен участък на филма, преминала през фотоумножител (ФЕУ), бе регистрирана чрез записващо устройство върху хартия или чрез цифров преобразувател;

II начин – интензитетът на отразената от филма светлина бе определен от видеозапис на неговата еволюция, чрез подходящи компютърни програми.

Отчитаме, че при първият начин е възможно допускане на грешки от избора на мястото на фотометриране, което се определя от позицията на ФЕУ, от задаване на радиуса на филма и от анализа на интерферограмите. Предимствата на използването на видеозаписа са: възможност за многократно визуално наблюдение на еволюцията на филма; точност при измерване на радиуса на филма; избор на филми с определен постоянен радиус, чрез мониторинг на радиуса в хода на изтъняването им; регистрирането на I , I_{\min} , I_{\max} в целенасочено избрани участъци от филма.

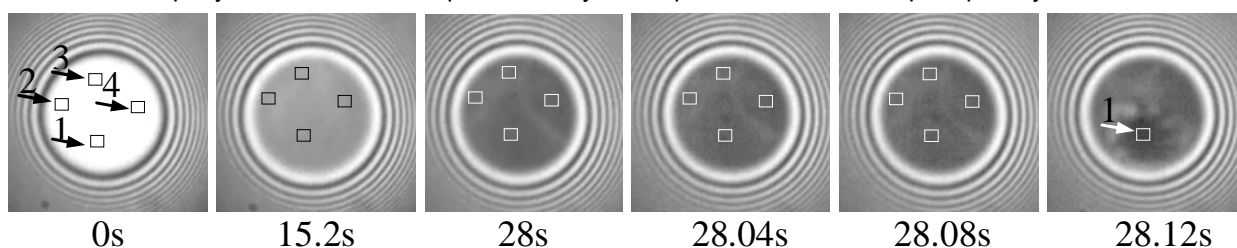
Процедура за обработка на записаните видео-файлове

За прецизиране на точността за определяне на промяната на дебелината на филма с времето и за определяне на h_{cr} бе разработена процедура за използване на втория начин. Тя се осъществява на две стъпки.

1. Регистрираният видеозапис на изтъняващия филм се превръща в снимки на всеки 10-ти кадър (0.4s за NBF или CBF) или на всеки кадър (0.04s - за нестабилните филми). В избраните филми се определя участъкът, в който се заражда петното (виж фиг.7) и чрез програмата „Image J” се получава стойността на I като функция от времето t . Поради нехомогенност във филма бяха анализирани и други участъци в него. Получените интензитети бяха използвани за изчисляване на h на филма по уравн. (42) при всяко t и получаване на експерименталните $h(t)$ и $\ln h(t)$ (използвана за определяне на α (уравн. 45).

2. Втората стъпка е свързана с по-прецизното определяне на h_{cr} за филми с преход към NBF или CBF. Тя се заключава в следното: изрязва се частта от видеозаписа, от момента малко преди критичното състояние на филма до неговото равновесие. От него се извличат снимки на всеки кадър през 0.04 s, които се обработват по описания начин. Анализират се същите участъци, които са използвани за определяне на α .

За критична дебелина, h_{cr} в избраните участъци на филма се взима средната стойност от дебелините, определени от 5-6 кадъра точно преди зараждане на черното петно или скъсването на филма. Представените данни в Приложение 1 и на Фиг. 31-34 и 37-42 са статистически обобщени стойности от резултатите за h_{cr} на филми, получени при съответните дефинирани условия.



Фиг. 7 Избрани кадри от еволюцията на ПФ, на които са посочени анализирания участъци. На последния кадър се вижда черно петно, зародило се в участък 1.

Равновесната дебелина, h_{eq} се определя от няколко последователни кадъра за получените стабилни равновесни филми. Тя не зависи, практически от филмовия радиус и се определя като средна стойност от всички филми, получени от даден разтвор.

Оптичната корекция на h_{cr} и h_{eq} бе направена чрез петслойния модел за ПФ на Duyvis (1962).

3. Определяне на скоростта на изтъняване на пенните филми

Чрез коефициента на изтъняване α

Експериментално получените филмови дебелини h за времеви интервали t , са проследени от 100 nm до достигане на равновесие, образуване на черно петно или скъсването на филма и са графично представени в координати на уравн. 45.

$$\ln h = \ln h_0 - \alpha t \quad (45),$$

От наклоните на получените прави (виж Фиг.8 от дисертацията) са определени стойностите на коефициента на изтъняване α в различни участъци на филмите. Данните за α , показани в Таблица 5 и на фигури 15-17 и 29-30 са усреднени за избраните с постоянен радиус филми.

Моментна скорост

Скоростта на изтъняване $-dh/dt$ за всеки момент t , бе определена чрез диференциране на кривата прекарана през експерименталните точки за $h = h(t)$ с полиномното уравнение High Precision

Polynomial order 4, подбрано чрез програмата TableCurve2Dv5.01. Определянето на моментната скорост (виж Приложение 2) бе необходимо за получаване на $\Pi(h)$ зависимостите по динамичния метод.

Получаване на теоретичната $h(t)$ зависимост за пенни филми

За да определим на какъв закон отговаря филмовото изтъняване експерименталната $h(t)$ зависимост бе съпоставена с получената с теориите на Reynolds, Манев-Цеков-Радоев, Reynolds + surface potential чрез програма написана в VBA в Microsoft Excel.

4. Изчисляване на потенциала и заряда на дифузния електричен слой по метода на равновесния филм

Потенциалът (φ_0) на дифузния електричен слой, за равновесни ПФ, в които не действат други повърхностни сили освен електростатични и ван дер Ваалсови, може да бъде изчислен по метода на равновесния филм, въз основа на уравн. 4. Уравнение 4 бе опростено до уравн.46, чрез въвеждане на числени константи, за параметрите, които не се променят в хода на изследването.

$$\Pi_{el} = (1.58 \times 10^8) C_{el} \tanh^2(9.73\varphi_0) \exp(-3.29 \times C_{el}^{0.5}) \quad (46)$$

Въз основа на получените данни за потенциала на дифузния електричен слой и уравн. 47 бе изчислен повърхностният заряд (q_0) на равновесен пенен филм

$$q_0 = 0.116 C_{el}^{0.5} \sinh(19.8\varphi_0) \quad (47).$$

Методи за изследване на повърхностната активност

Методът на Wilhelmy [Адамсон, 1979] с пластинка бе използван за измерване на равновесното повърхностното напрежение (σ).

Методът на Ingram [Ingram, 1980] използвахме за определяне на СМС на смесените разтвори с катионото ПАВ ($C_{12}G_2 : C_{12}TAB = 1:1; 50:1$) при йонна сила 0.1M, който дава възможност да бъде изчислено σ на смесени разтвори по теоретичен път. За целта от [Christov et al., 2006] бе заимствана изотермата на $C_{12}TAB$ с 0.1 M NaBr, а за $C_{12}G_2$ бе използвана изотермата от Buchavzov [PhD 2007] (виж Приложение 3). Изотермата на равновесното σ на разтвора $C_{12}G_2:C_{12}TAB = 1:50$ в присъствие на 0.1M NaBr бе получена експериментално, чрез метода на Wilhelmy. В Таблица 3 са систематизирани получените данни за съставът на адсорбционния слой при СМС на смесите в присъствие на електролит. Определените молните части X_{1s} се отнасят за $C_{12}G_2$.

Таблица 2. Състав на адсорбционния слой, определен чрез теорията на Ingram.

| $C_{12}G_2 + C_{12}TAB + 0.1M NaBr$ | | | | | |
|---|----------------------------|---|----------------------------|--|----------------------------|
| 50 : 1 ($\alpha = 0.98$) | | 1 : 1 ($\alpha = 0.5$) | | 1 : 50 ($\alpha = 0.02$) | |
| $C_{tot} = CMC$ (mol/l) | X_{1s} | $C_{tot} = CMC$ (mol/l) | X_{1s} | $C_{tot} = CMC$ (mol/l) | X_{1s} |
| 1.5×10 ⁻⁴ | 0.992 | 2.65×10 ⁻⁴ | 0.838 | 1.8×10 ⁻³ | 0.415 |

Получените стойности за параметрите на взаимодействие между $C_{12}G_2$ и $C_{12}TAB$, при йонна сила на разтвора 0.1M, са: $\beta_s = -2.2855$ и $\beta_m = -1.8036$, а тези между $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_0$ са $\beta_s = -1.896$ и $\beta_m = -0.1349$. Стойностите на константите на взаимодействие са отрицателни, което показва, че взаимодействията между молекулите на ПАВ в смесените слоеве се дължат основно на сили на привличане.

Анализът на експерименталните данни за повърхностното напрежение за пресмятане на адсорбцията в приближение на ван дер Ваалс, бе направен чрез процедурата, описана в [Tachev, et al., 2007]. Получените зависимости $\Gamma = \Gamma(c)$ (Приложение 5) са използвани за оценката на V/V_{Re} по уравн.13.

DSA метод с модификация - мехурче [Russev, et al., 2008; Loglio, et al., 2001] бе използван за определяне на Гибсовата еластичност на адсорбционни слоеве от $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_0$ и тяхна смес в съотношение 50:1 в присъствието на 10^{-3} M NaCl, както и за получаване на изотермата на равновесното и динамично σ на тази смес.

С **Теорията на Ward и Tordai** [Ward and Tordai, 1946] бяха анализирани получените кинетични зависимости на σ . Получените резултати при концентрации на сместа $C_{12}G_2 + C_{12}E_0$ под 2×10^{-5} M лягат на права и отреза на тази права съответства на σ_{H_2O} , следователно адсорбцията е бариерно контролирана. С повишаване на концентрацията отрезът заема стойности много по-ниски от σ_{H_2O} - адсорбцията е дифузионно контролирана. Според [Angarska et al., 2014] адсорбцията на $C_{12}G_2$ при концентрации над 5×10^{-6} е дифузионно контролирана, а под тази концентрация е бариерно контролирана.

10. Изчисляване на критичната дебелина на тънки филми

По теорията на Vrij

В настоящото изследване за изчисляване на h_{cr} бе използвана процедурата на Vrij описана в [Манев, Дисертация 1973; Manev and Angarska, 2005], в съчетание с експериментално получения коефициент α . Процедурата включва следните стъпки:

1. Изчисляване на τ_{br} по уравн. 30 за дебелини от 60 до 10 nm. Определяне на константата f чрез итеративно решение на уравн. (31), с отчитане само на Π_{vw} (уравн.3). За филми, стабилизирани с нейонни ПАВ с ниска концентрация при висока йонна сила в Π е отчетен и допълнителен компонент на разклинящото налягане [виж. Глава III, т. 4] чрез константата K_{232} (Таблица 9).

2. τ_d е изчислено по уравн. 72b, получено чрез интегриране на емпиричното уравн. 15.

$$\tau_d = -\frac{1}{\alpha} \ln \frac{h_0}{h} \quad (72b).$$

3. τ_l се изчислява като сума от τ_d и τ_{br} .

4. Построяване на съответните графичните зависимости: $\tau_{br} = f(h)$; $\tau_d = f(h)$; $\tau_l = f(h)$ и намиране на h_{min} от тях.

Данните за h_{cr} , получени по процедурата на Vrij, са съпоставени с експерименталните на Фиг.37-42 и са дадени в Приложение 1.

По уравнението на Радоев-Шелудко-Манев (RShM)

В уравнението на Радоев-Шелудко-Манев (уравн.35) участва скоростта на изтъняване на филма, която може да бъде представена чрез експериментално определения коефициент α или изчислена по различни формули (уравн. 12 и 14). Ако в уравн. 35 заместим скоростта на изтъняване с емпиричното уравн. 15, получаваме:

$$h_{cr} = 0.98 \frac{(k_B T)^{1/12} K_{vw}^{1/3}}{\mu^{1/6} \sigma^{1/4}} \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{1/6} \quad (74),$$

За изчисляването на K_{vw} бе използвана Хамакеровата константа или коригираната с отчитане на допълнителната константа K_{232} (уравн.80).

По уравнението на Coons

Критичната дебелина бе изчислена по уравн. 36 с константите, $C = 0.476$; $x = 0.563$; $y = 0.133$, получени в [Coons et al., 2005] чрез използване на полу-емпиричното уравнение на MTR (уравн.176).

III РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Експериментални условия за получаване на пенните филми и корелация с равновесното им състояние

Изследвани са пенни филми от разтвори на нейонни, йонни и смесени разтвори на ПАВ. Експерименталните данни за филмовия тип, стабилността и равновесните параметри на тези филми са дадени в Таблица 4 от дисертацията. Резултатите са систематизирани в две групи в зависимост от йонната сила на разтворите.

I група – филми, получени от разтвори с ниска йонна сила 0.001M. Експериментите при тези условия ни позволиха да проверим ролята на адсорбцията на ПАВ върху плътността на повърхностния заряд и влиянието на електростатичното отблъскване върху скоростта на изтъняване и равновесното състояние на филма. Извлечени бяха изводите:

1. До 0.5 СМС всички филми са стабилни. Изключение правят филмите от смес със състав $C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 = 50:1$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 50:1$.

2. При 1 СМС са получени няколко типа филми:

- стабилни CF ($C_{12}E_6$, $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6 = 1:1$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 50:1$);

- метастабилни CF или NBF ($C_{12}G_2$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6 = 50:1$);

- NBF ($C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 = 50:1$).

Стабилността на CF бе свързана с електростатични, а тази на NBF със стерични сили на отблъскване. Понижаването на стойностите на h_{eq} , с увеличаването на концентрацията на ПАВ, се дължи на нарастване на адсорбцията, която води до намаляване на повърхностния заряд. Намерено е, че част от филмите от разтвори на $C_{12}G_2$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6 = 50:1$ с концентрация 1СМС, спонтанно преминават в NBF, а останалата част остават равновесни CF. Това показва, че за тези филми е характерно метастабилно състояние.

Нестабилността на филмите от сместа $C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 = 50:1$, с концентрация под 0.5 СМС, се свързва с влиянието на $C_{12}E_0$, като антипенител. Високата му повърхностна активност, дори при ниски концентрации, позволява присъствието му в адсорционния слой да понижи филмовата стабилност. След 0.5 СМС филмовите повърхности преимуществено се запълват от молекулите на $C_{12}G_2$ и филмите достигат до стабилни NBF.

Филмите от сместа $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 50:1$ с концентрация под 1СМС са нестабилни. Малката добавка от $C_{12}TAB$ спомага за пълното нулиране на повърхностния заряд. Във филмите от разтвори с тотална концентрация 0.5 СМС се появяват черни петна, които бързо се сливат и филма се къса. Това означава, че адсорбцията на $C_{12}G_2$ при тези условия е преимуществена, но не е достатъчна, за

да стабилизира филмите. При 1СМС филмите от тази смес достигат до равновесни СF и само при свиване преминават в NBF.

II група – филми, получени от разтвори с висока йонна сила 0.1M. Това условие позволява изключване на стабилизиращата роля на P_{el} и свързването на филмовото поведение с подходящи не-DLVO сили. Намерено е, че

1. До 0.5 СМС всички филми са нестабилни;

2. При 1 СМС, в зависимост от състава на разтворите, са получени равновесни CBF и NBF. Последните се получават чрез спонтанен преход от CF.

Филмите от индивидуалните разтвори на $C_{12}G_2$ са NBF, докато тези от $C_{12}E_6$ и $C_{12}TAB$ са CBF. Филмите от смесените разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ и с $C_{12}TAB$ със съотношение 50:1 преминават спонтанно в NBF, което е доказателство за съществената роля на $C_{12}G_2$ върху типа на равновесния филм. Данните за филмите от разтвори на $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6 = 1:1$, при тотална концентрация 0.5 СМС, показват получаването на два типа равновесни филми - NBF и CBF, което бе свързано с малката разлика в адсорбцията на двете ПАВ. Получаването само на CBF при СМС, е доказателство за преимущественото влияние на $C_{12}E_6$. Влиянието на конкурентната адсорбция е силно изразено за филмите от разтвори на $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB=1:1$. В първите няколко филма се заражда нютоново петно, от което следва, че адсорбцията на $C_{12}G_2$ е доминираща. В условието на адсорбционно равновесие филмите са с дебелина, близка до тази на стабилизираните само с $C_{12}TAB$. Това показва, че филмовите им повърхности са презаредени от адсорбцията на молекулите на $C_{12}TAB$.

2. Експериментални данни за скоростта на изтъняване

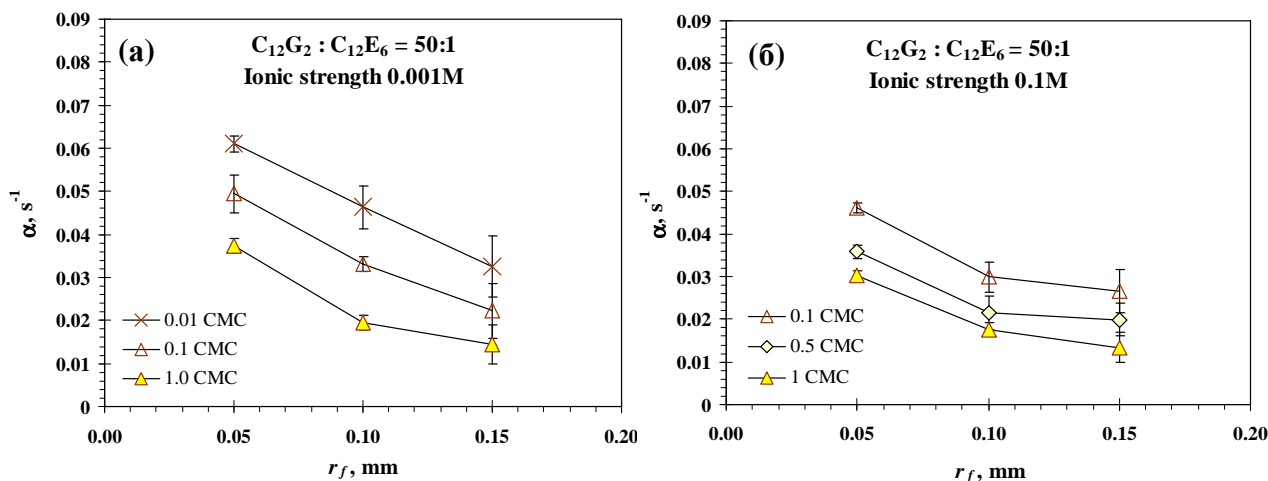
В тази глава са представени експериментални данни за скоростта на изтъняване (чрез коефициента α) на филми от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с нейонните $C_{12}E_6$ и $C_{12}E_0$ и йонното ПАВ $C_{12}TAB$. Кинетичното поведение на филмите от смеси е съпоставено с това на филмите от индивидуални ПАВ с цел да разграничим особеностите им и да проверим до каква степен уравненията за скоростта на изтъняване са валидни и за смесите.

2.1 Влияние на концентрацията на ПАВ върху скоростта на изтъняване.

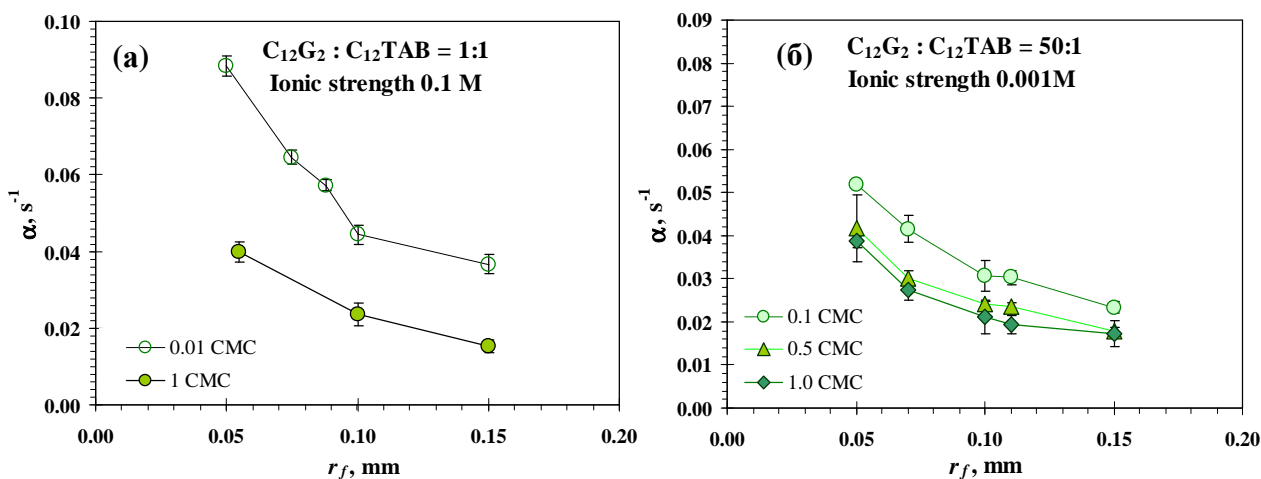
На Фиг. 15–17 (в дисертацията) са представени данни за влиянието на сърфактантната концентрация върху коефициента α за филми с различен радиус, при ниска и висока електролитна концентрация. Установено бе, че с увеличаване на концентрацията на ПАВ (до 0.5 СМС) стойността на α намалява. Промяната на концентрацията на ПАВ повлиява скоростта на изтъняване, чрез промяната на повърхностното напрежение σ . Според уравнението на Reynolds (12) скоростта на изтъняване е право пропорционална на σ на разтвора, от който е получен филма (уравн. 75). В уравнението на Манев-Цеков-Радоев (14) скоростта на изтъняване зависи двойко от повърхностното напрежение: едновременно право пропорционално ($\Delta P^{8/5} = (2\sigma/R_c - \Pi)^{8/5}$) и обратно пропорционално от $\sigma^{3/5}$. При $P_c \gg \Pi$, зависимостта на скоростта на изтъняване от σ отново се свежда до уравн. (75):

$$\frac{V_i}{V_j} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \quad (75).$$

Уравн. (75) е валидно за два филма с еднакви радиуси, получени от разтвори с различни стойности на σ . Стойностите на съотношенията σ_i/σ_j и α_i/α_j са систематизирани в Табл. 5. Оценките чрез σ , не зависят съществено от концентрацията на електролита (разликите не надвишават 5%). Нарастването на концентрацията на ПАВ (ако се осъществява на малки стъпки), води до намаляване на стойността на σ_i/σ_j . Тази тенденция е по-ясно изразена при смесените разтвори. Ако σ е главния фактор, повлияващ изтъняването, то би следвало намерената тенденция за σ_i/σ_j да се повтори и за съотношението α_i/α_j . Намерена е добра корелация между съотношенията σ_i/σ_j и α_i/α_j , като в над 70% от представените данни разликата между тях е до 10% в положителна или отрицателна посока.



Фиг.16. Коэффициент на изтъняване (α) за филми с различни радиуси, получени от смесени разтвори на нейонни ПАВ.



Фиг.17. Коэффициент на изтъняване (α) за филми с различни радиуси получени от смесени разтвори на нейонно и катионно ПАВ.

Таблица 5. Експериментални данни за повърхностното напрежение и коефициентите на изтъняване и сравнение между съотношенията σ_i/σ_j и α_i/α_j .

| C₁₂G₂ + 0.001 M NaCl (CMC = 1.5×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------------|------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|----------|-------|
| С _{ПАВ} / CMC | σ _{exp} mN/m | Film radius (mm) | | | | | | | | |
| | | σ _i /σ _j | | | α _{exp} | | α _i /α _j | | | |
| | | | | 0.05 | 0.1 | | 0.05 | 0.1 | 0.05 | 0.1 |
| 0.01 | 68.6 | | | 0.0832 | 0.0513 | | | | | |
| 0.1 | 52.50 | σ ₁ /σ ₂ | 1.31 | 0.0594 | 0.0349 | α ₁ /α ₂ | 1.40 | 1.47 | 7 | 13 |
| 0.5 | 43.62 | σ ₂ /σ ₃ | 1.20 | 0.0463 | 0.0292 | α ₂ /α ₃ | 1.28 | 1.20 | 7 | -1 |
| 1 | 35.24 | σ ₃ /σ ₄ | 1.24 | 0.0381 | 0.0230 | α ₃ /α ₄ | 1.22 | 1.27 | -2 | 3 |
| C₁₂G₂ + 0.1 M NaCl (CMC = 1.5×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.01 | 68.6 | | | 0.0709 | 0.0385 | | | | | |
| 0.1 | 52.4 | σ ₁ /σ ₂ | 1.31 | 0.0489 | 0.0277 | α ₁ /α ₂ | 1.45 | 1.39 | 11 | 6 |
| 0.5 | 43.6 | σ ₂ /σ ₃ | 1.20 | 0.0359 | 0.0209 | α ₂ /α ₃ | 1.36 | 1.33 | 13 | 10 |
| 1 | 35.2 | σ ₃ /σ ₄ | 1.24 | 0.0318 | 0.0179 | α ₃ /α ₄ | 1.13 | 1.17 | -9 | -6 |
| C₁₂E₆ + 0.001 M NaCl (CMC = 7.6×10⁻⁵ M) | | | | | | | | | | |
| 0.1 | 48.7 | σ _i /σ _j | | 0.0476 | 0.0289 | α _i /α _j | | | % exp/th | |
| 0.5 | 37.4 | σ ₁ /σ ₂ | 1.30 | 0.0337 | 0.0220 | α ₁ /α ₂ | 1.41 | 1.32 | 8.41 | 1.16 |
| 1 | 31.2 | σ ₂ /σ ₃ | 1.20 | 0.0293 | 0.0194 | α ₂ /α ₃ | 1.15 | 1.13 | -3.98 | -5.43 |
| C₁₂E₆ + 0.1 M NaCl (CMC = 7.6×10⁻⁵ M) | | | | | | | | | | |
| 0.01 | 59.9 | | | 0.0807 | 0.0470 | | | | | |
| 0.1 | 46.9 | σ ₁ /σ ₂ | 1.28 | 0.0520 | 0.0312 | α ₁ /α ₂ | 1.55 | 1.51 | 21.69 | 18.07 |
| 0.5 | 35.3 | σ ₂ /σ ₃ | 1.33 | 0.0323 | 0.0195 | α ₂ /α ₃ | 1.61 | 1.60 | 21.14 | 20.39 |
| 1 | 30.7 | σ ₃ /σ ₄ | 1.15 | 0.0256 | 0.0164 | α ₃ /α ₄ | 1.26 | 1.19 | 9.60 | 3.28 |
| C₁₂G₂:C₁₂E₆ = 50:1 + 0.001 M NaCl (CMC = 1.5×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.01 | 62.3 | σ _i /σ _j | | 0.0610 | 0.0463 | α _i /α _j | | | % exp/th | |
| 0.1 | 49.0 | σ ₁ /σ ₂ | 1.27 | 0.0494 | 0.0331 | α ₁ /α ₂ | 1.23 | 1.40 | -3 | 10 |
| 1 | 32.9 | σ ₂ /σ ₃ | 1.49 | 0.0373 | 0.0194 | α ₂ /α ₃ | 1.32 | 1.71 | -11 | 15 |
| C₁₂G₂:C₁₂E₆ = 50:1 + 0.1 M NaCl (CMC = 1.5×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.1 | 53.7 | | | 0.0507 | 0.0299 | | | | | |
| 0.5 | 40.8 | σ ₁ /σ ₂ | 1.32 | 0.0359 | 0.0215 | α ₁ /α ₂ | 1.41 | 1.39 | 7.2 | 5.9 |
| 1.0 | 33.9 | σ ₂ /σ ₃ | 1.20 | 0.0296 | 0.0176 | α ₂ /α ₃ | 1.21 | 1.22 | 1.0 | 1.3 |
| C₁₂G₂:C₁₂E₆ = 1:1 + 0.001 M NaCl (CMC = 1.0×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.01 | 64.5 | | | 0.0579 | 0.0444 | α _i /α _j | | | % exp/th | |
| 0.1 | 48.7 | σ ₁ /σ ₂ | 1.32 | 0.0449 | 0.0271 | α ₁ /α ₂ | 1.29 | 1.64 | -2.64 | 23.70 |
| 1 | 30.7 | σ ₂ /σ ₃ | 1.59 | 0.0294 | 0.0169 | α ₂ /α ₃ | 1.53 | 1.60 | -4.04 | 0.76 |
| C₁₂G₂:C₁₂E₆ = 1:1 + 0.1 M NaCl (CMC = 1.0×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.1 | 48.7 | | | 0.0476 | 0.0302 | | | | | |
| 0.5 | 34.0 | σ ₁ /σ ₂ | 1.43 | 0.0313 | 0.0197 | α ₁ /α ₂ | 1.52 | 1.54 | 6 | 7 |
| 1.0 | 30.7 | σ ₂ /σ ₃ | 1.11 | 0.0258 | 0.0151 | α ₂ /α ₃ | 1.21 | 1.30 | 10 | 18 |
| C₁₂G₂ : C₁₂E₀ = 50:1 + 0.001 M NaCl (CMC = 1.5×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.1 | 57.0 | σ _i /σ _j | | 0.0810 | 0.0514 | α _i /α _j | | | % exp/th | |
| 0.5 | 42.9 | σ ₁ /σ ₂ | 1.33 | 0.0570 | 0.0418 | α ₁ /α ₂ | 1.42 | 1.23 | 7.07 | -7.35 |
| 1 | 35.2 | σ ₂ /σ ₃ | 1.22 | 0.0453 | 0.0355 | α ₂ /α ₃ | 1.26 | 1.18 | 3.13 | -3.49 |
| C₁₂G₂ : TAB = 50:1 + 0.001 M NaBr (CMC = 1.5×10⁻⁴ M) | | | | | | | | | | |
| 0.1 | 55 | σ _i /σ _j | | 0.0519 | 0.0308 | α _i /α _j | | | % exp/th | |
| 0.5 | 42.6 | σ ₁ /σ ₂ | 1.29 | 0.0417 | 0.0242 | α ₁ /α ₂ | 1.25 | 1.27 | -3.5 | -1.3 |
| 1.0 | 35.2 | σ ₂ /σ ₃ | 1.21 | 0.0386 | 0.0211 | α ₂ /α ₃ | 1.08 | 1.15 | -10.8 | -5.4 |

По-големите разлики за малките филми при високата йонна сила, са индикация за ускорено изтъняване. То може да се свърже с мобилността и нагъването на филмовите повърхности, които се изключват в уравнението на Reynolds и са отчетени в уравнението на Radoev [1974]. За да проверим това направихме оценки за съотношението на скоростта на изтъняване V/V_{Re} за филми стабилизирани с нейонните ПАВ и техните смеси въз основа на уравн.(13) и зависимостите $\Delta\sigma = \Delta\sigma(c)$ и $\Gamma = \Gamma(c)$ (Приложение 5). Зависимостта $\Delta\sigma = \Delta\sigma(c)$ е получена на базата на равновесните изотерми на σ за $C_{12}G_2$; $C_{12}E_6$ и техните смеси в отсъствие на електролит са взети от [Buchavzov, Ph.D theses, 2007], а в случая за сместа $C_{12}G_2:C_{12}E_0$ (50:1) в присъствието на 0.001M NaCl е получена в настоящата работа. Производните $d\Gamma/dc$ и $d\Delta\sigma/dc$ са получени чрез диференциране на графичните зависимости $\Delta\sigma = \Delta\sigma(c)$ и $\Gamma = \Gamma(c)$ с програмата TableCurve2Dv5.01. Стойностите за дифузионните коефициенти (D_b и D_s) са получени чрез теорията на Ward и Tordai и са в добро съответствие с получените с NMR - spectroscopy [Stubenrauch et al., 2010]. Получените оценки за съотношението V/V_{Re} са дадени в Таблица 6.

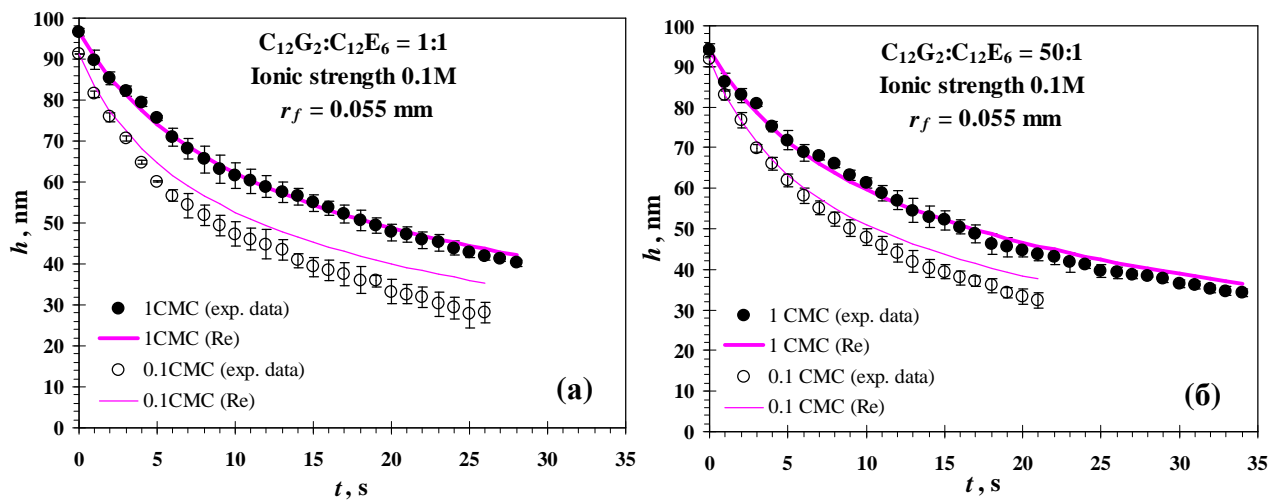
Таблица 6. Оценки за V/V_{Re} според уравн.(13) за индивидуалните и смесените разтвори на нейонни ПАВ. $D_b = 2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_s = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $\mu = 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

| СМС | $b \times 10^7$ | $h_s \times 10^9 \text{ (m)}$ | h_s / h_{cr} | V/V_{Re} |
|--|-----------------|-------------------------------|----------------|------------|
| $C_{12}G_2$ | | | | |
| 0.1 | 6.17 | 0.14 | 0.005 | 1.005 |
| 0.5 | 23.30 | 0.08 | 0.003 | 1.003 |
| 1 | 40.82 | 0.01 | 0.000 | 1.000 |
| $C_{12}E_6$ | | | | |
| 0.01 | 1.71 | 1.53 | 0.047 | 1.047 |
| 0.1 | 4.73 | 0.43 | 0.013 | 1.013 |
| 0.5 | 13.87 | 0.22 | 0.007 | 1.007 |
| 1 | 40.18 | 0.14 | 0.004 | 1.004 |
| $C_{12}G_2 + C_{12}E_6 \text{ (1:1)}$ | | | | |
| 0.01 | 1.033 | 0.411 | 0.0137 | 1.014 |
| 0.1 | 4.096 | 0.069 | 0.0023 | 1.002 |
| 0.5 | 20.17 | 0.17 | 0.003 | 1.002 |
| 1 | 53.553 | 0.059 | 0.0020 | 1.002 |
| $C_{12}G_2 + C_{12}E_6 \text{ (50:1)}$ | | | | |
| 0.01 | 1.488 | 0.744 | 0.0267 | 1.027 |
| 0.1 | 5.349 | 0.051 | 0.0020 | 1.002 |
| 1 | 40.117 | 0.022 | 0.0008 | 1.001 |
| $C_{12}G_2 + C_{12}E_0 \text{ (50:1)}$ | | | | |
| 0.1 | 18.616 | 0.160 | 0.007 | 1.007 |
| 0.5 | 38.963 | 0.065 | 0.003 | 1.003 |
| 1 | 93.055 | 0.035 | 0.001 | 1.001 |

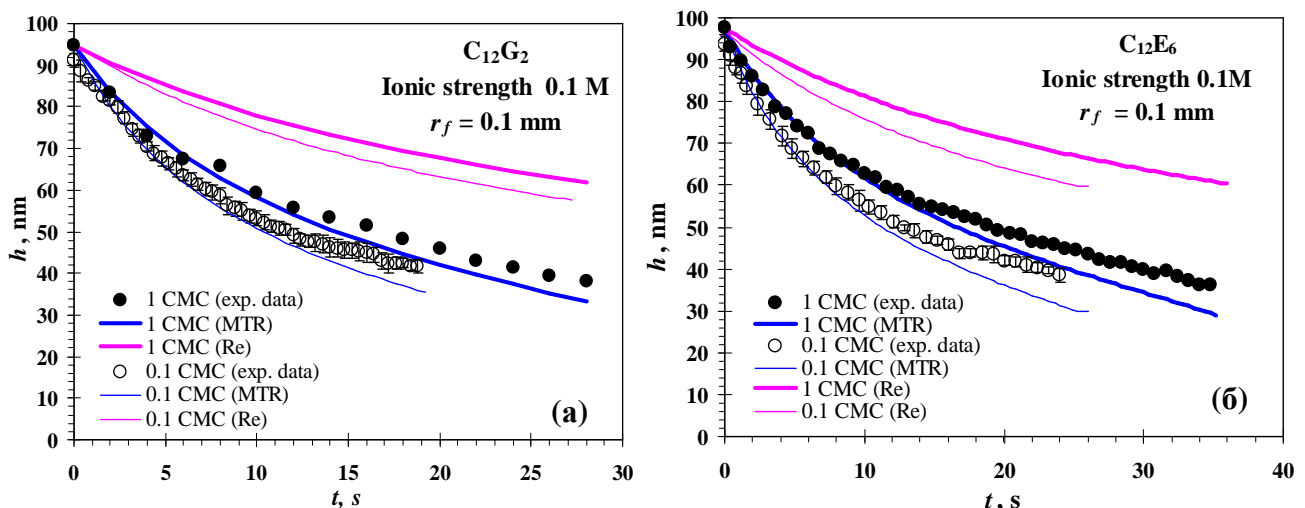
Оценките за V/V_{Re} показват, че изтъняването на изследваните филми от разтворите с нейонни ПАВ при най-ниските концентрации трябва да се отклоняват от стойностите, получени по

уравнението на Reynolds, до 5%. Следва, че намереното ускорено изтъняване над 10% (според данните от Таблица 5) не се дължи само на обемната дифузия и повърхностната подвижност.

За да се провери дали филмите при високата йонна сила изтъняват ускорено, експерименталните данни за $h=h(t)$ бяха фитнати с уравнението на Reynolds (Re). Данните на фиг. 18 (от дисертацията) са за филми, получени от разтвори на индивидуалните нейонни ПАВ ($C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$), а на фиг. 19 – от техните смеси. Установено бе, че експерименталните $h(t)$ зависимости, за филмите от разтвори с ниска тотална концентрация на ПАВ, лежат под теоретичните криви на Re, което е индикация за ускорено изтъняване. Отклонението на експерименталните криви от теоретичните съществено нараства в близост до критичното състояние. Според кривите на Фиг.19 в околността на критичното състояние то е до 20%, 13%, съответно за филмите от смесите $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6 = 1:1$; 50:1. За филмите от разтвори при 1 СМС съответствието между експерименталните и теоретичните $h(t)$ зависимости е добро.



Фиг.19аб. Експериментални и теоретични зависимости $h = h(t)$ за филми, стабилизирани от смеси на нейонни ПАВ, с концентрация 0.1 СМС или 1 СМС в присъствие на 0.1M електролит.



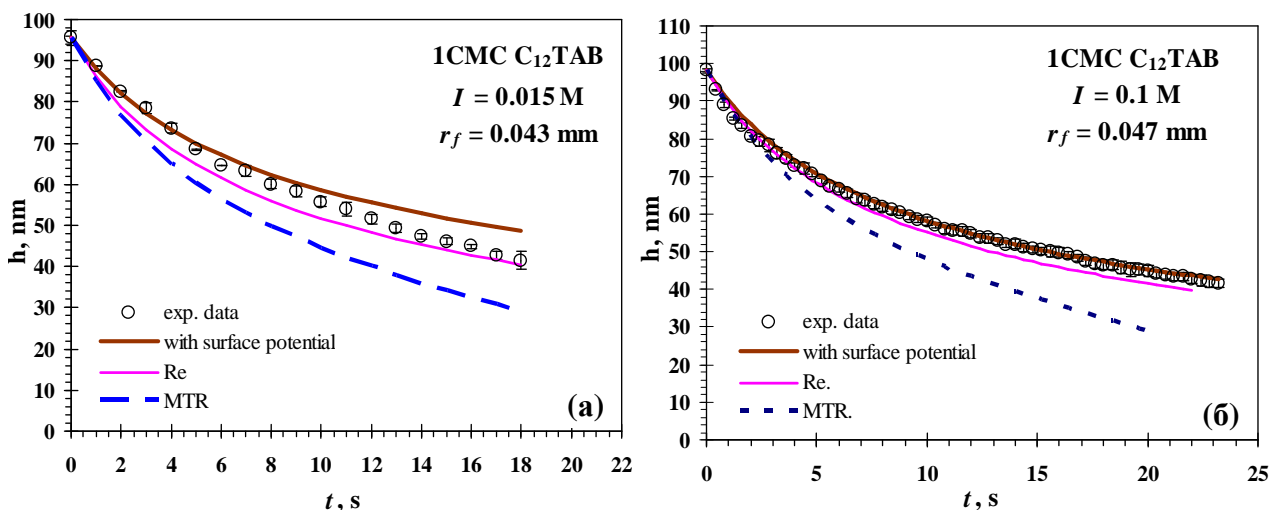
Фиг.20аб. Експериментални и теоретични данни за зависимостта $h = h(t)$ за филми с радиус 0.1mm, стабилизирани с индивидуални ПАВ в присъствие на 0.1M електролит.

Проверено е и дали намерените по-големи разлики за филмите с радиус 0.1 mm се дължат на нехомогенността на филмите по дебелина, която е отчетена в уравнението на Манев-Цеков-Радоев (MTR). За целта на фиг. 20 са представени същите зависимости, но за филми с по-голям радиус (0.1

mm) от разтвори на индивидуалните $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$. Експерименталните зависимости, получени в интервала от дебелини до около 50 nm, следват теоретичните стойности, получени по уравнението на MTR, което доказва направеното предположение. От фигурите се вижда, че след 50 nm се появява забавяне във филмовото изтъняване, което може да се свърже с увеличаване на хомогенността във филмите при по-малките дебелини.

В дисертацията са представени и данни за филми, стабилизирани с $C_{12}TAB$ (йонно ПАВ) и негови смеси с $C_{12}G_2$. Теориите за филмово изтъняване на Re и MTR се отнасят за филми, стабилизирани с нейонни ПАВ. При обсъждане на кинетиката на изтъняване на филмите от йонното ПАВ, трябва да се отчитат динамичните ефекти, произлизащи от наличието на двоен електричен слой на филмовите повърхности. Поради тази причина на фиг. 21-22 експериментално получените $h(t)$ зависимости (за малки филми) са сравнени не само с изчислените по Re и MTR, но и с изчислените с отчитане на потенциала на течение.

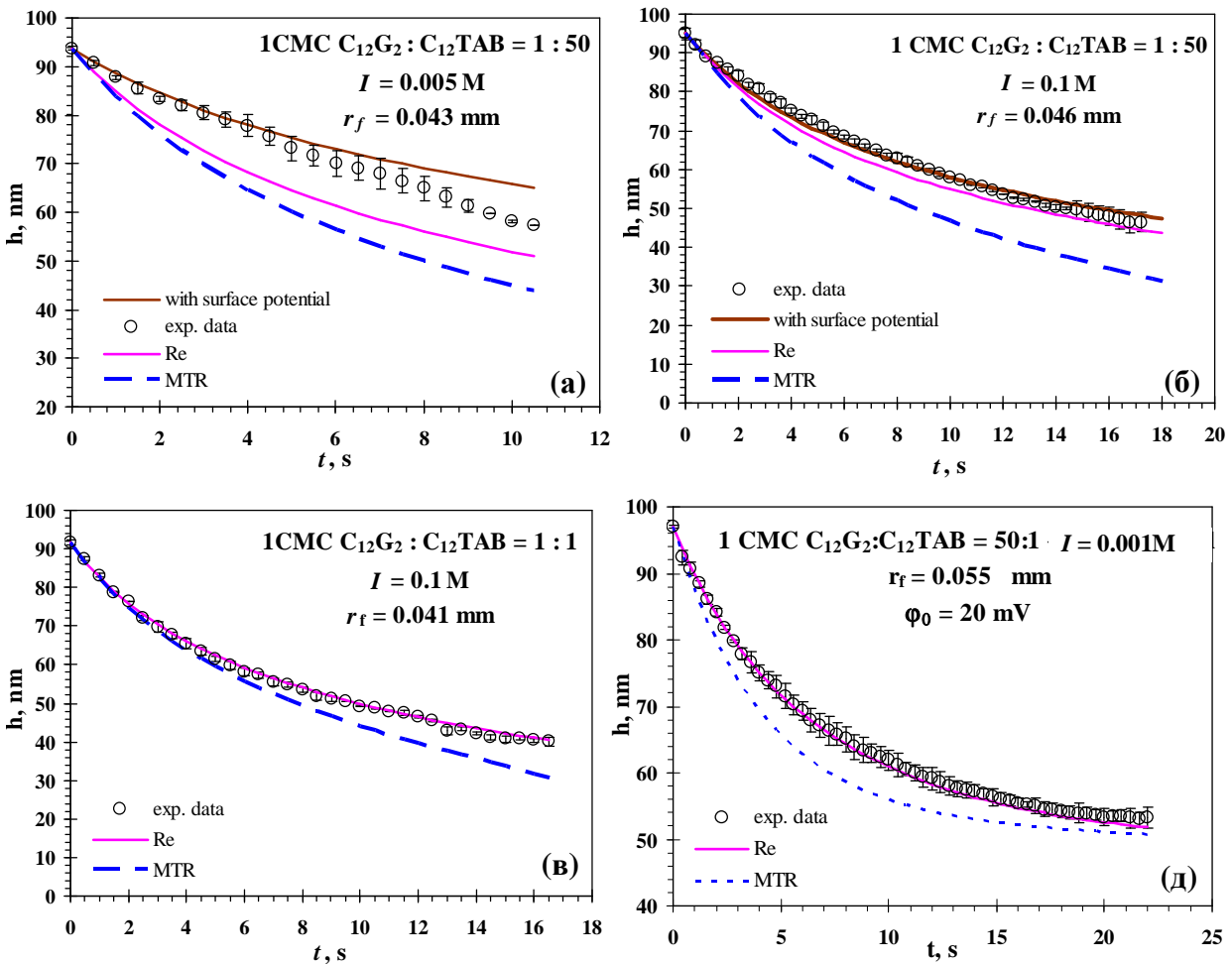
Началният участък от експерименталната зависимост $h=h(t)$, за филмите с ниска йонна сила, създадена от $C_{12}TAB$ (фиг.21а), е в съответствие с кривата начертана според уравн. 18 и се отклонява от кривата, начертана според Re. Този резултат доказва, че ДЕС повлиява изтъняването на филмите от това йонно ПАВ. В края филмовото изтъняване е по-близо до предсказаното от Re. От фиг.21б се вижда, че изтъняването на филмите от разтвори с йонна сила 0.1M е по-бавно от предвиденото по Re и съответства на оцененото с отчитане на „потенциала на течение”. В дисертацията са представени и фигури с данни за филми от разтвори на $C_{12}TAB$ с 0.4M NaBr. При тази висока йонна сила, теоретичните $h(t)$ зависимости без и с отчитане на потенциалът на течение се доближават и съответстват на експерименталната зависимост.



Фиг.21. Сравнение между експериментални и теоретични данни за зависимостта $h = h(t)$ за филми стабилизирани с йонно ПАВ.

Данните на фиг.22 са за филми от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}TAB$ с тотална концентрация 1CMC. Намерената тенденция за $h(t)$ зависимостта на Фиг. 22аb ($C_{12}G_2:C_{12}TAB=1:50$) е същата, както тази за филмите от разтвори на чисто $C_{12}TAB$, което показва, че малкото присъствие на нейонното ПАВ не подтиква влиянието на потенциала на течение върху филмовото изтъняване. Увеличението на количеството на $C_{12}G_2$ (молни съотношения 1:1 и 50:1) променя изтъняването (фиг. 22вд). Филмите определено изтъняват по закона на Reynolds, което е доказателство, че в тези случаи $C_{12}G_2$ конкурира йонното ПАВ. Това се потвърждава и от състава на адсорбционния слой

(Таблица 2), според който преимуществен е дяла на $C_{12}G_2$ молекулите и повърхностния заряд е силно редуциран от тях.



Фиг.22. Сравнение между експерименталните и теоретични $h = h(t)$ зависимости за филми, стабилизирани със смес от йонно и нейонно ПАВ.

П(h) изотерми

Втората причина за ускореното изтъняване на филмите от разтвори на нейонни ПАВ, с ниски концентрации и висока йонна сила, е свързана с неотчетена не-DLVO сила. Проверката за възникването ѝ се основава на сравнение между теоретично получената П(h) изотерма, с отчитане само на DLVO- силите и построената въз основа на експерименталните криви на филмовото изтъняване. Последната е получена, чрез динамичния метод, предложен от Шелудко и Платиканов описан в [Шелудко,1961] и използван от други автори [Sedev et al., 1995; Pereira et al., 2003]. За оценка на участието на допълнителна не-DLVO сила беше използвана схемата.

Ако допуснем, че скоростта на изтъняване на малък филм (с радиус до 0.05 mm) отговаря на модела на Reynolds, то за него е валидно уравнението:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2h^3}{3\mu r_f^2} (P_\sigma - \Pi_{\text{eff}}) \quad (76),$$

където Π_{eff} е тоталното разклинящо налягане, представлящо реалното взаимодействие. То може да се представи с уравн. 77:

$$\Pi_{eff} = \Pi_{VW} + \Pi_{el} + \Pi_I \quad (77),$$

С Π_I е означен компонентът на разклинящото налягане, който вероятно възниква поради действието на не-DLVO сила, която може да бъде на привличане или отблъскване. Според уравн. 76 за Π_{eff} е в сила уравн. 78

$$\Pi_{eff} = \frac{3\mu r_f^2}{2h^3} \frac{dh}{dt} + P_\sigma \quad (78)$$

Чрез него Π_{eff} може да бъде изчислено от експериментални данни за промяната на дебелината на филма във всеки един момент (dh/dt) и капилярното налягане P_σ .

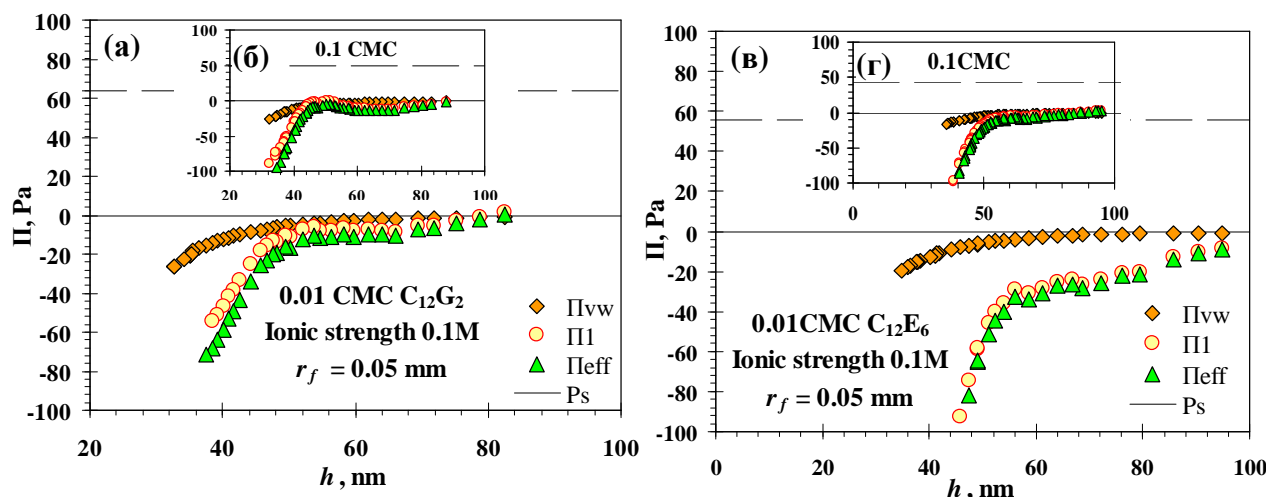
Въз основа на полученото Π_{eff} може да бъде оценено Π_I при съответните експериментални условия: за експериментите, проведени при ниска йонна сила (0.001M), съгласно уравн. 79а

$$\Pi_I = \Pi_{eff} - \Pi_{VW} - \Pi_{el} \quad (79 a),$$

а при висока йонна сила (0.1 M), съгласно уравн. 79 б, ако се счита, че Π_{el} клони към 0:

$$\Pi_I = \Pi_{eff} - \Pi_{VW} \quad (79 б)$$

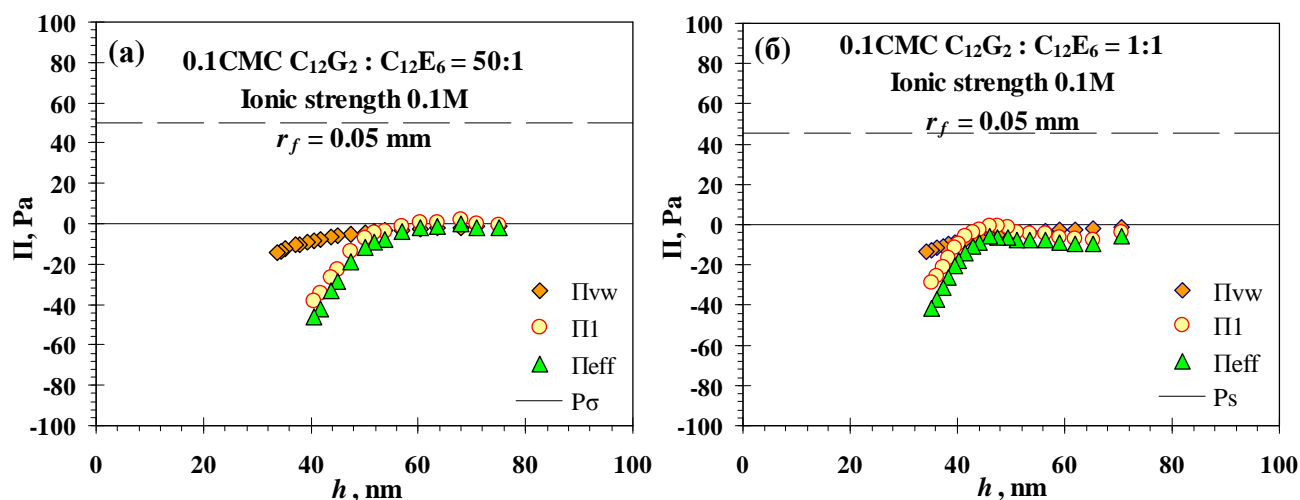
Процедурата за изчисляване на Π_I е подробно представена в дисертацията. $\Pi_{eff}(h)$, $\Pi_{VW}(h)$ и $\Pi_I(h)$ са представени на фиг. 23 и 24. Във фиг. 23ав (при 0,01СМС) са вмъкнати и изотермите при концентрация 0,1 СМС, като б и г.



Фиг. 23 $\Pi(h)$ изотерми за ПФ от разтвори с ниска концентрация на $C_{12}G_2$ (а; б) и $C_{12}E_6$ (в; г).

От фиг. 23аб (за филми от $C_{12}G_2$) се вижда, че при дебелина на филма над 70 nm Π_I клони към 0, което показва, че в тази област изтъняването се подчинява само на DLVO- силите. Π_{eff} и Π_I са отрицателни и се пораждат под 70 nm. Π_{VW} силно нараства под 50 nm, а Π_I не само има неговият знак, но и нараства многократно по-силно, което води до по-бързото изтъняване на филма. Следва, че Π_{VW} и Π_I имат подобен ход и зависят по подобен начин от дебелината на филма. От фиг. 23вг (за филми от $C_{12}E_6$) се вижда, че при по-ниската концентрация Π_{eff} и Π_I кривите лежат не само в отрицателната област на $\Pi(h)$ изотермата, но много по-ниско от $\Pi_{VW}(h)$. Следва, че Π_I , във филмите с $C_{12}E_6$ превишава неколкократно ван дер Ваалсовата сила. Сравнението на $\Pi_I(h)$ за филмите от $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$ показва, че $\Pi_I(h)$ е по-стръмна в случая за филмите с $C_{12}E_6$. Това е в добра корелация с нестабилността на двата вида филми - филмите от разтвори на $C_{12}E_6$ се късат по-бързо от тези на $C_{12}G_2$. Независимо, че запълването на адсорбционния слой от молекули на $C_{12}E_6$ е по-високо,

кохерентността в него вероятно е по-слаба, поради подвижността на оксиетиленовата глава и по-голямата вероятност за образуване на незапълнени участъци. При по-високата сърфактантна концентрация (фиг. 23 г) $\Pi(h)$ изотермите до 50 nm са близки и едва след това наклонът на изотермите $\Pi_{\text{eff}}(h)$ и $\Pi_1(h)$ стръмно нараства.



Фиг. 24 $\Pi(h)$ изотерми за ПФ от разтвори на смеси.

На фиг. 24 са представени $\Pi(h)$ изотерми за филми от разтвори на смес (а) $C_{12}G_2 : C_{12}E_6 = 50:1$ и (б) $C_{12}G_2 : C_{12}E_6 = 1:1$ с тотална концентрация 0.1СМС и висока йонна сила. Стойностите на Π_1 (а) са около нулата до $h \approx 50\text{nm}$, след което нарастват в отрицателна посока. Ходът на $\Pi_1(h)$ изотермата е по-стръмен от колкото този за $\Pi_{\text{vw}}(h)$. Стойностите на Π_1 (б) още от началото са отрицателни и $\Pi_1(h)$ и $\Pi_{\text{eff}}(h)$ кривите лягат под тази за $\Pi_{\text{vw}}(h)$, което е в корелация с по-ускореното изтъняване на тези филми в сравнение с тези, получени от смес 50:1. Под 45 nm допълнителната сила на взаимодействие нараства и ходът на $\Pi_1(h)$ изотермата става по-стръмен от този на $\Pi_{\text{vw}}(h)$. Следва, че тази сила ускорява филмовото изтъняване и има принос за филмовата нестабилност.

От представените особености на $\Pi(h)$ изотермите на Фиг.23-24 бе направено обобщението: (i) Π_{vw} и Π_1 имат подобен ход и зависят обратно пропорционално от дебелината на филма; (ii) кривите $\Pi_1(h)$ и $\Pi_{\text{eff}}(h)$ лежат в отрицателната област на координатната система и са разположени под $\Pi_{\text{vw}}(h)$; (iii) стръмността в наклона на $\Pi_1(h)$ и $\Pi_{\text{eff}}(h)$ кривите корелира с установената, по експериментален път, филмова нестабилност и намереното по-ускорено изтъняване на филмите в сравнение с предвиденото по формулата на Reynolds; (iv) разликата в хода на кривите $\Pi_1(h)$ и $\Pi_{\text{vw}}(h)$ е по-малка за филмите от смесени разтвори в сравнение с тази за филмите от единични ПАВ и се свързва с факта, че смесеният адсорбционен слой е по-хомогенен; (v) пораждането на допълнителната сила, зависи от степента на запълване на филмовите повърхности и вероятността за образуване на оголени места в тях. Последното се свързва с ниската концентрация на ПАВ или с промени в адсорбционния слой, поради хидродинамични процеси при филмовото изтъняване.

Направеното обобщение корелира добре с изказаното заключение в работата на Wang [2012]. В нея е въведена допълнителна не-DLVO сила (Π_{st}) и изказано мнение, че тя е от ван дер Ваалсов тип, но е с друга по-висока константа, отчитаща допълнителното взаимодействие между филмовите повърхности. За тази сила е предложено уравн. (80):

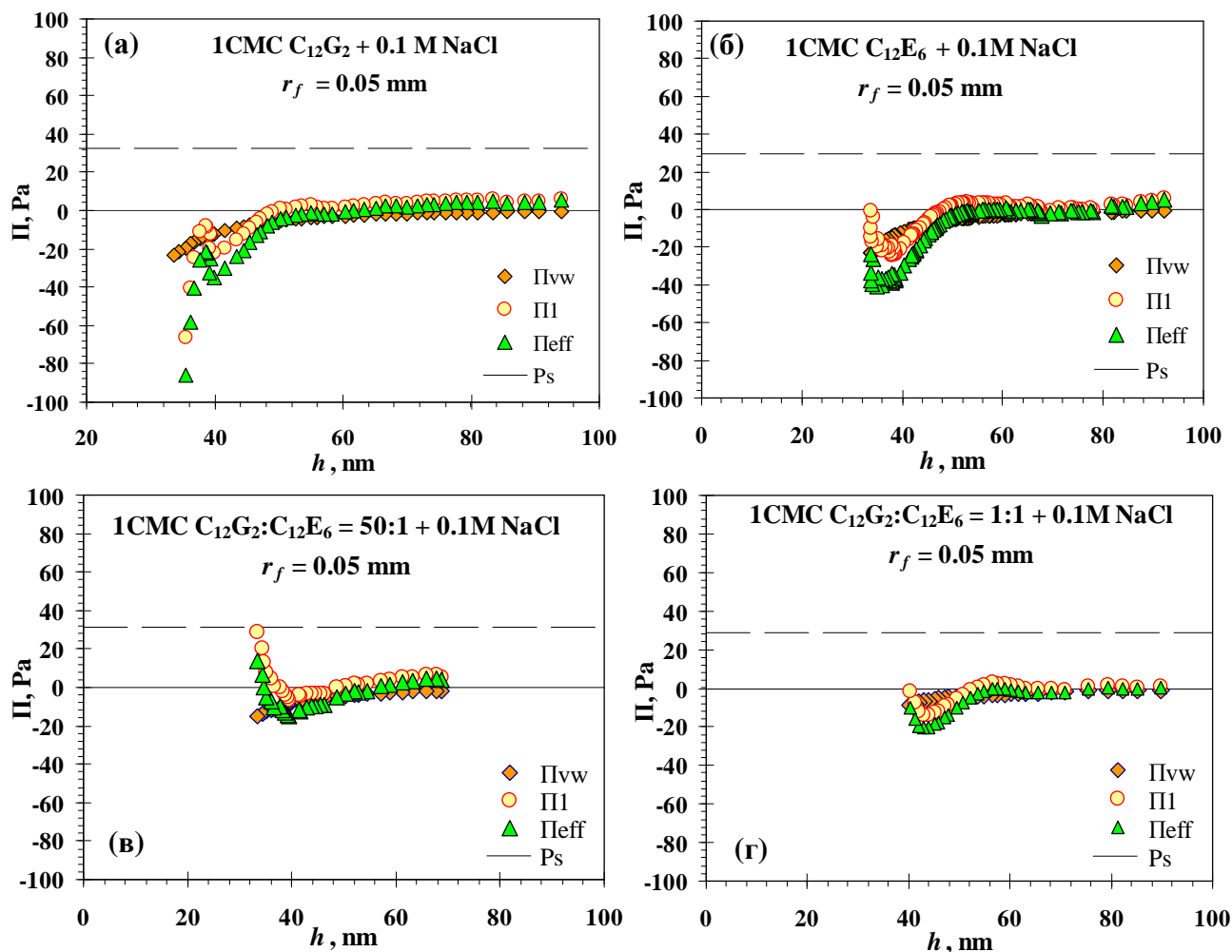
$$\Pi_1 = -\frac{K_1}{6\pi h^3} \quad (80),$$

където K_1 е константа, представяща допълнителното привличане между две газови фази (2) разделени с течна (3) с дебелина h . Получените стойности за K_1 , са директно сравнени с Хамакеровата константа и е намерено, че те са по-високи от $A(h)$. Стойността ѝ рязко намалява с повишаване на концентрацията на ПАВ, което им дава основание за извода, че допълнителната сила на привличане присъства във филми, получени при ниски концентрации на ПАВ.

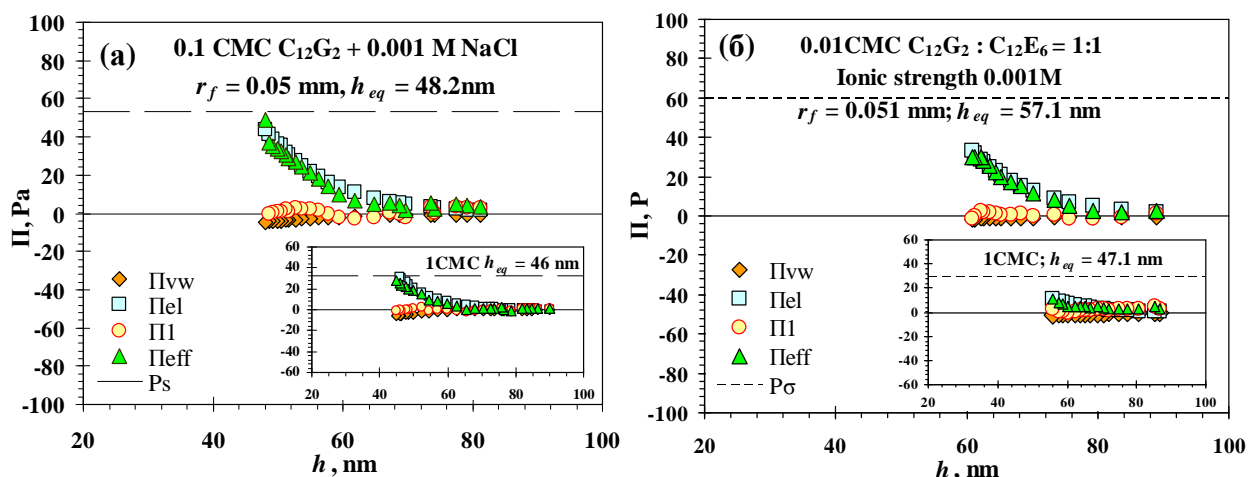
От стойностите на определения от нас компонент Π_1 , за филми при ниска концентрация на ПАВ и висока концентрация на електролит, изчислихме стойността на K_1 при h_{cr} . Данните показваха, че стойностите на K_1 за филми, стабилизирани с $C_{12}G_2$ (0.01 СМС) са между 3.5 и 4.5 пъти по-големи от $A(h)$, а за 0.1СМС са три пъти големи от $A(h)$. Определените стойности на K_1 в случая за филмите при ниски концентрации на $C_{12}E_6$ (0.01 СМС и 0.1 СМС) са съответно 8.5 и 6 пъти по-големи от $A(h)$. За филмите от сместа с молно съотношение 50:1 K_1 е с 1.1 пъти (10%) по-голяма от $A(h)$, а за филмите от сместа с молно съотношение 1:1 тя е с 1.5 (50%) пъти по-голяма. Разликите между K_1 и $A(h)$ за филмите от смесите на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ са съществено по-малки от същите за филмите от индивидуалните ПАВ. Тези резултати ни дават основание да смятаме, че смесеният адсорбционен слой е по-равномерен и вероятността за пораждаване на отрицателната допълнителна сила намалява. Степента на намаляване на K_1 спрямо $A(h)$, за филмите от смесите с различно молно съотношение, показва и влиянието на състава на адсорбционния слой: при молно съотношение 50:1 в адсорбционния слой доминира $C_{12}G_2$ и, поради по-малката мобилност на главата му, той е по-равномерен; при молно съотношение 1:1 свойствата на адсорбционния слой се определят от двете ПАВ и, поради по-голямата подвижност на оксиетиленовата глава на $C_{12}E_6$, вероятно се създават условия за образуване на повече гнезда без адсорбирани молекули от ПАВ.

За да покажем, че действително въведената допълнителна сила се поражда във филми, с ниска адсорбция на ПАВ и с подтисната електростатична стабилизация анализирахме и $h(t)$ зависимостите за филми от разтвори с концентрация 1СМС. На фиг.25аб са представени $\Pi(h)$ изотермите за филми съответно от разтвори на $C_{12}G_2$ (а) и $C_{12}E_6$ (б) и техните смеси (вг). Вижда се, че до 50 nm, $\Pi_1(h)$ и $\Pi_{eff}(h)$ кривите следват $\Pi_{VW}(h)$. Под тази дебелина, в областта на критичното състояние, стойностите на Π_1 и Π_{eff} намаляват, а след това отново нарастват. Нямаме категорично становище за този им ход. Възможностите са две: да възниква сила, стабилизираща филма с ентропийна природа, поради флукуационните капилярни вълни или това да се дължи на неравномерното изтъняване на филма малко преди критичното му състояние. Първата възможност е малко вероятна, тъй като тя се реализира във филми с много малки дебелини, докато стъпките, които се оформят в $h(t)$ кривата след 40 nm могат да са доказателство за валидността на втората. Същественият извод от фиг.25 е, че в критичното състояние на филма няма категорично доказателство за изявената роля на допълнителната Π_1 сила. Това е в съответствие с регистрираното от нас филмово изтъняване (фиг. 18-19), което съвпада с предсказаното по Reynolds, с отчитане само на Π_{VW} . Интересен ход имат изотермите на фиг.25в. Вижда се, че стойностите на Π_1 преди критичното състояние са отрицателни и се променят в положителни при него. Тези експериментални данни показват, че Π_1 , може да бъде и положителна стабилизираща сила при определено h . Възниква въпроса за нейната природа – не е електростатична, защото филмовите повърхности са запълнени (зарядът от ОН- групите е компенсиран), а и йонната сила е висока. При критичното състояние филмите преминават от CF в

стабилни NBF. Следователно стабилизацията им се обуславя от не-DLVO сила, която не е анализирана от нас.



Фиг. 25 $\Pi(h)$ изотерми за ПФ (с висока степен на запълване на филмовите им повърхности), получени от разтвори на $C_{12}G_2$ (а); $C_{12}E_6$ (б) и от техните смеси с молно съотношение: 50:1 (в); 1:1 (г) в присъствието на 0.1M NaCl.



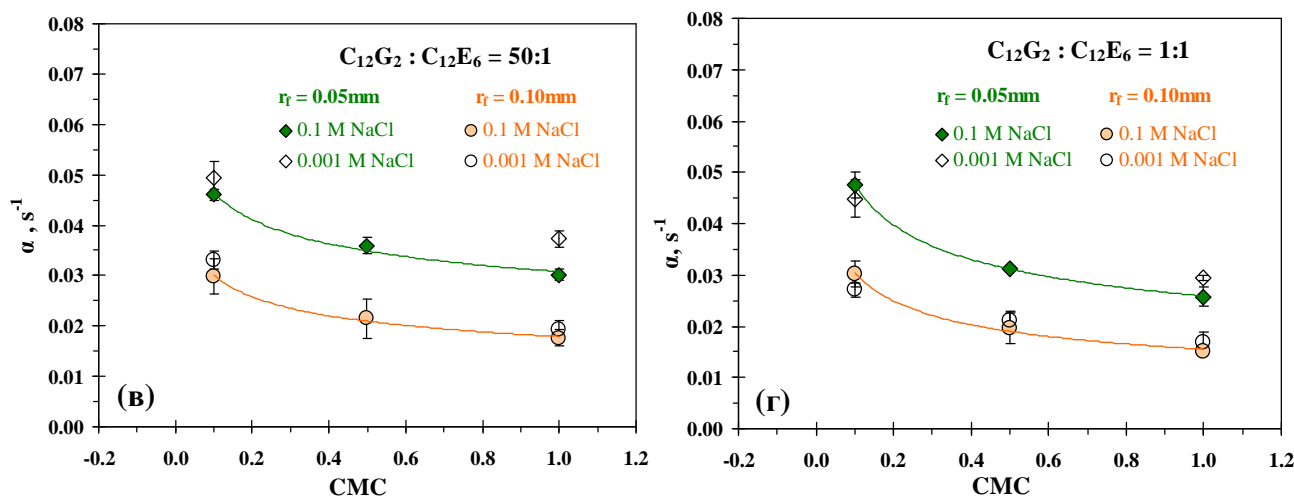
Фиг. 26 $\Pi(h)$ изотерми за ПФ (с ниска и висока степен на запълване на повърхностите им), получени от разтвори на индивидуалното $C_{12}G_2$ (а) и неговата смес с $C_{12}E_6$ (б), при ниска йонна сила (0.001M).

Електростатичната стабилизация на филмите от разтвори с ниска йонна сила потвърждаваме чрез изотермите представени на фиг.26. Те са получени за филми, с ниска и висока адсорбция (като вмъкната графика), стабилизирани от $C_{12}G_2$ и неговата смес с $C_{12}E_6$, с молно съотношение 1:1. На

всяка от тези фигури са представени по четири изотерми, тъй като в тях е включена и $P_{ei}(h)$, получена по уравн.4. Според фигурата $P_1(h)$ кривата се колебае около нулата. Следователно $P_{eff}(h)$ ще се определя само от DLVO силите. Следва, че изтъняването и стабилността на обсъжданите филми се контролира от DLVO теорията и приносът на електростатичния компонент е доминиращ.

2.2. Влияние на йонната сила върху скоростта на изтъняване (α) на пенни филми

Влиянието на концентрацията на електролит върху скоростта на изтъняване е изследвана за филми от $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$ и техните смеси в съотношение 50:1 и 1:1. На Фиг. 27 е представена зависимостта на константата на изтъняване от тоталната сърфактантна концентрация за филми с два радиуса (0.05 и 0.1mm), при две електролитни концентрации (0.001 и 0.1M NaCl).



Фиг.27 Коефициент на изтъняване (α) на филми, получени от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ (в, г) в присъствието на 0.001 или 0.1 M NaCl.

От фигурите са извлечени три извода:

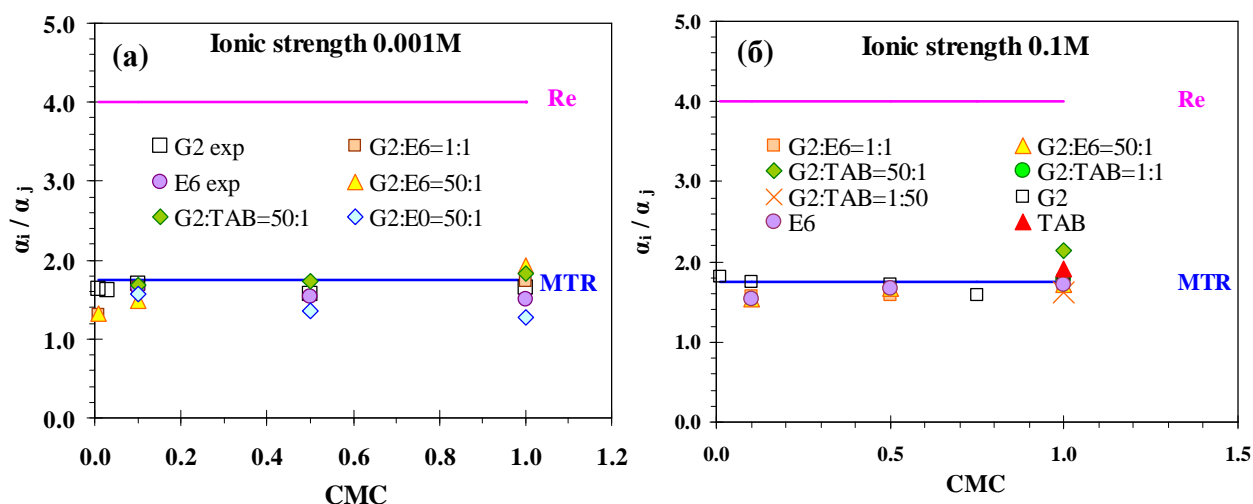
- α намалява с повишаване на тоталната сърфактантна концентрация;
- α намалява с повишаване на радиуса на филма;
- α не се променя съществено с повишаване на електролитната концентрация, което показва, че определящо за неговата стойност е запълването на филмовите повърхности с ПАВ.

2.3 Влияние на радиуса на филма върху скоростта на изтъняване.

Връзката между радиуса на филма и скоростта му на изтъняване се дава в явен вид в уравненията на Reynolds (Re) и Манев-Цеков-Радоев (MTR). Според тези уравнения за отношението между скоростите на изтъняване на два филма с различни радиуси са в сила уравн. (81) (Re) и (82) (MTR).

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}} \right)^2 \quad (81)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}} \right)^{0.8} \quad (82)$$



Фиг.28. Оценка на зависимостта на скоростта на изтъняване от филмовия радиус с уравн. (76) и (77).

За съотношението r_{f2}/r_{f1} ($r_{f1} = 0.05$ и $r_{f2} = 0.1$ mm) са получени стойностите 4 (уравн. 81) и 1.7 (уравн. 82), през които на фиг. 28ab са прекарани прави линии. На фиг. 15-17 показахме, че скоростта на изтъняване на филмите намалява с нарастване на радиусите им. За да се отговори на въпроса на коя зависимост се подчинява това намаление изчислихме съотношенията α_1/α_2 , за филми с радиуси близки до горните, показани на фиг. 28ab. От данните се вижда, че независимо от състава на разтворите, стойностите на съотношенията α_1/α_2 са разположени около теоретичната крива, получена чрез уравнението на MTR. Следва, че зависимостта на скоростта на изтъняване от радиуса, за изследваните от нас филми, се подчинява на това уравнение.

2.4 Влияние на типа на ПАВ и молното съотношение на смесите върху коефициента на изтъняване.

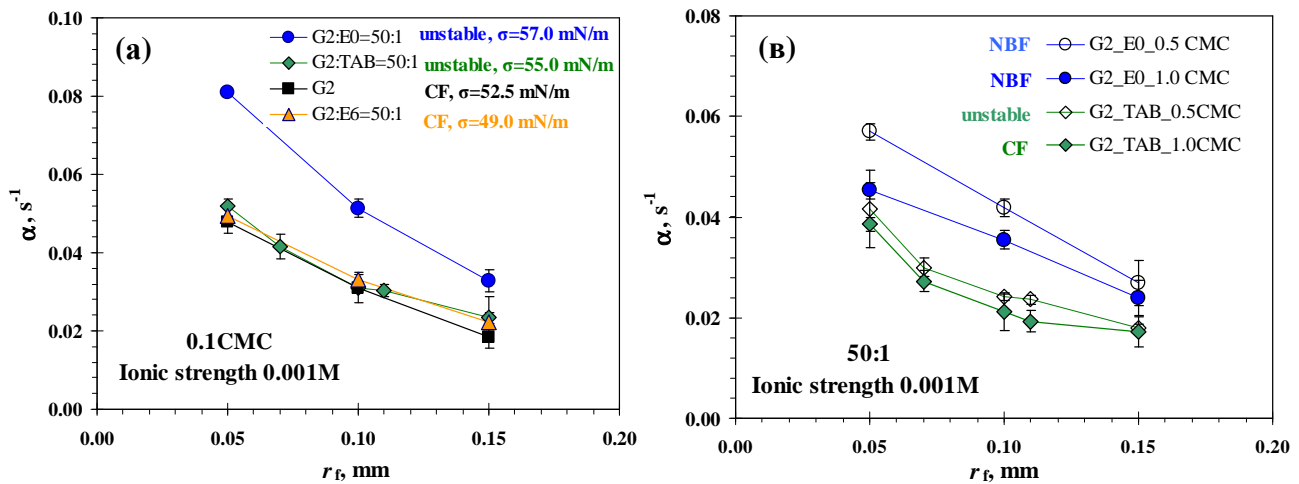
Други фактори, които биха повлияли кинетичното поведение на филмите са типа на ПАВ (йонно или нейонно) и съотношението между компонентите в сместа.

При ниска йонна сила (0.001M)

Влияние на типа ПАВ

На Фиг.29a са представени стойностите за коефициента на изтъняване (α) на филми от разтвори на $C_{12}G_2$ и смесите му с $C_{12}E_6$, $C_{12}E_0$ и $C_{12}TAB$ с концентрация 0.1CMC. Молното съотношение на смесите е $C_{12}G_2$: добавка е 50:1. Както се вижда от получените зависимости, скоростите на изтъняване на филмите от сместа с $C_{12}E_0$ са по-високи от тези за филмите от $C_{12}G_2$. Зависимостите $\alpha(r_f)$ за филмите от останалите смеси са близки до стойностите за филмите от индивидуалното $C_{12}G_2$. В дисертацията са представени и данни за филми от разтвори с концентрация 1CMC със същия състав. От представени данни следва, че:

- добавянето на $C_{12}E_0$ към $C_{12}G_2$ ускорява изтъняването, което означава, че филмовите повърхности са с по-висока способност за нагъване. Измерената Гибсовата еластичност на такъв смесен адсорбционен слой е по-ниска, от тази на слоя от $C_{12}G_2$ (46.6 mN/m и 50.1 mN/m, съответно);
- при молно съотношение 50:1 добавянето на $C_{12}E_6$ и $C_{12}TAB$ не повлиява съществено изтъняването, но променя филмовата стабилност. ПФ от сместа с $C_{12}TAB$ са нестабилни, а тези с $C_{12}E_6$ са стабилни. Следва, че йонното ПАВ по-силно понижава електростатичната стабилизация, в сравнение с нейонните ПАВ.



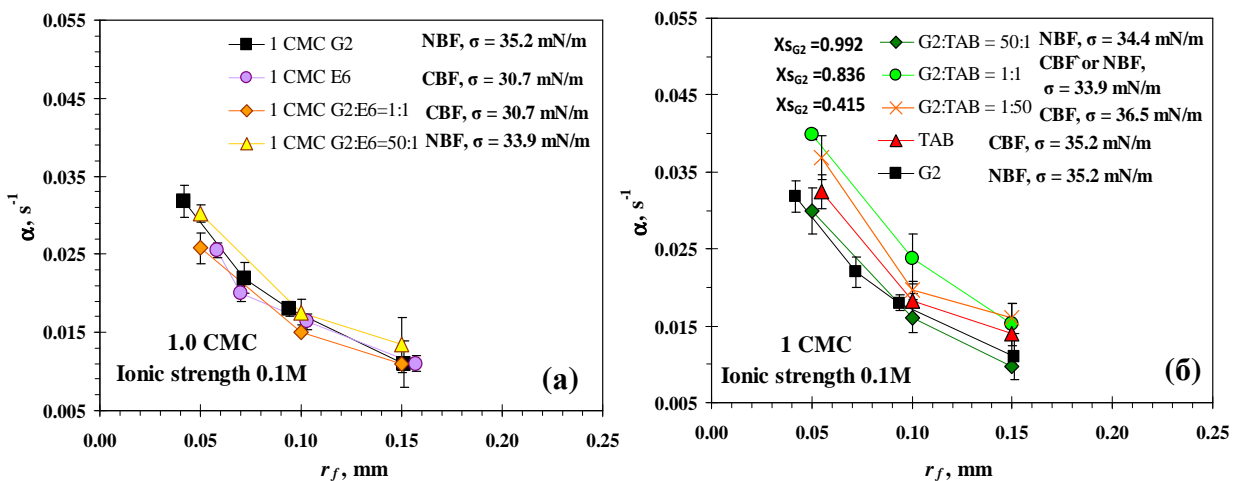
Фиг.29. Стойности на коефициента на изтъняване (α) на филми от $C_{12}G_2$ и неговите смеси с $C_{12}E_6$, $C_{12}E_0$ и $C_{12}TAB$ при постоянна (а) и варирана (в) тотална концентрация на ПАВ.

За да покажем по-ясно влиянието на типа на ПАВ на фиг.29в представяме данни за α на филми от две смеси (с нейонна и йонна добавка) със същото молно съотношение 50:1, но при други две тотални съфактантни концентрации. Общото е, че и при двете смеси има тенденцията към забавяне на изтъняването при нарастване на тоталната концентрация. Ясно се вижда, че кривите се разделят на две групи, в зависимост от вида на добавката. Филмите с добавен $C_{12}TAB$ изтъняват по-бавно.

При висока йонна сила (0.1M)

Влияние на съотношението между компонентите в сместа

Фиг.30а представя сравнението между данните за α на филми от разтвори на нейонните вещества $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$ с тези, получени от техните смеси, при две молни съотношения. Чрез съпоставката на данните за съответните смеси с данните за образуващите ги вещества целим да отговорим на въпроса - кое вещество от сместа има преимуществено влияние върху α ? Отговорът на този въпрос за смесите с молно съотношение 50:1 е почти тривиален, защото $C_{12}G_2$ е с доминираща концентрация. От особен интерес е сместа в съотношение 1:1, за която не може да бъде предвиден доминиращия компонент. Той се определя само на базата на експериментални данни.



Фиг.30 Сравнение на данните за α на филми, получени от разтвори с йонна сила 0.1M на индивидуалните ПАВ и техните смеси.

От Фиг. 30а се вижда, че няма голяма разлика в стойностите на α нито за филмите от индивидуалните вещества, нито за смесите, независимо, че те са с различно молно съотношение. Тъй като повърхностното напрежение влияе върху филмовото изтъняване, неговата стойност може да бъде критерий за доминиращата роля на някой от компонентите в сместа. Смес 1:1 е с повърхностно напрежение близко до това на $C_{12}E_6$ и по-ниско от това за $C_{12}G_2$ - следователно $C_{12}E_6$ е доминиращия компонент в тази смес и данните за филмите, получени от нея трябва да се корелират с тези за филмите от $C_{12}E_6$. Според коефициентите на изтъняване само филмите с малък радиус се разделят в две групи: филми от $C_{12}G_2$ и смес $C_{12}G_2 : C_{12}E_6 = 50:1$ и филми от $C_{12}E_6$ и смес $C_{12}G_2 : C_{12}E_6 = 1:1$. На Фиг. 30б са представени данни за α на филми, със запълнени повърхности (1СМС), от смес на $C_{12}G_2$ и $C_{12}TAB$ (йонно ПАВ). Филмите са стабилни CBF или NBF в зависимост от молното съдържание на $C_{12}TAB$ в сместа. Вижда се, че стойностите за α на филмите от сместа $C_{12}G_2 : C_{12}TAB = 50:1$ са близки до тези на индивидуалното $C_{12}G_2$. Това е в съответствие с данните в Таблица 2, според които количеството на $C_{12}G_2$ в адсорбционния слой е 0.99 молни части. Кривите за филмите от смесите с молни съотношения 1:1 и 1:50 са разположени най-високо, а близо под тях е кривата за филмите от чист $C_{12}TAB$. При тези молни съотношения съгласно [Natalie Buchavzov et. all, 2007] присъствието на $C_{12}TAB$ в адсорбционния слой, води до презареждане на филмовите фазови граници с положителен заряд. Фазовите граници на филмите от смесения разтвор (1:1) първо се запълват от $C_{12}G_2$, след което част от тях се изместват чрез конкурентна адсорбция от $C_{12}TAB$. Доказателство за това е, че първите образувани филми от смес 1:1 са NBF, а след установяване на адсорбционното равновесие са CBF. Филмите от смесения разтвор 1:50 са CBF, както в случая за филмите от $C_{12}TAB$. За очакване е добавеният електролит 0.1М да екранира положителния заряд, но фактът, че такива филми се образуват означава, че все пак има остатъчен електричен заряд, който се нулира напълно при добавка на 0.4М електролит. Зарядът, при тези условия, влияе чувствително върху равновесното и критично състояние, но не толкова върху скоростта на изтъняване. Поради това намерената разлика в изтъняването на филмите от тези смеси спрямо това при молно съотношение 50:1 свързваме с разлика в състава на адсорбционния слой, който определя различната му способност към нагъване. Параметърът на междумолекулно взаимодействие в адсорбционния слой, оценен по Ingram, е -2.29, което показва, че сместа няма поведение на идеална, но взаимодействието между двете вещества не е силно проявено. Количеството на $C_{12}TAB$ в адсорбционния слой е 16% и 58% (Таблица 2) за смесите 1:1 и 1:50. При смес с молно съотношение 1:1, доминираща роля в адсорбционния слой отново има $C_{12}G_2$, поради по-ниската повърхностна активност на $C_{12}TAB$ и по-високата му разтворимост. Макар и количеството на $C_{12}TAB$ да е ниско присъствието му прави слоя не еднороден и кохерентността в него се понижава. Наличието на домени от $C_{12}G_2$ и $C_{12}TAB$ или съответно от всяко едно от тези вещества води до адсорбционен слой с различна способност към нагъване. С това свързваме по-високите стойности на коефициента на изтъняване. С повишаване на количеството на $C_{12}TAB$ в смес 1:50, кохерентността в слоя нараства и коефициентът на изтъняване намалява.

В дисертацията са представени данни за α , на филми от смес $C_{12}G_2 : C_{12}TAB = 1:1$, но при ниска концентрация на ПАВ (0.01СМС) (фиг. 30в). Отново кривата за филмите от сместа е разположена по-високо от тези на индивидуалните ПАВ. По-ниските стойности на α за филмите от $C_{12}TAB$ спрямо

тези на $C_{12}G_2$ и тяхната смес са свързани с комбиниран ефект от по-ниско повърхностно напрежение и с динамични ефекти в дифузния слой (потенциал на течение).

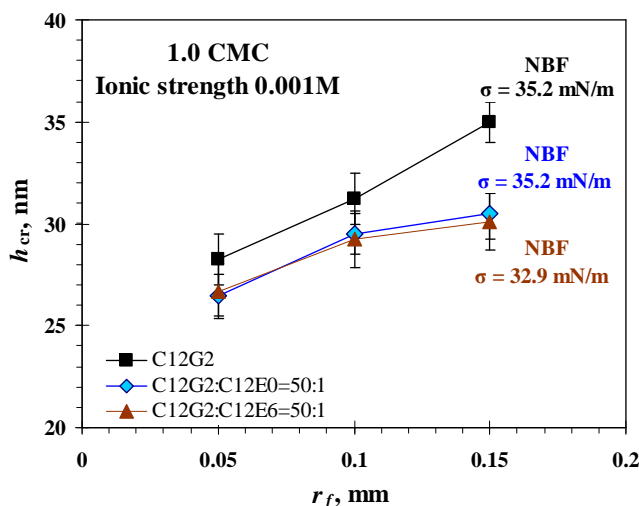
3. Експериментални данни за критичната дебелина

Съгласно целта на настоящия дисертационен труд експериментално са определени критичните дебелини h_{cr} на ПФ получени от смесени разтвори на ПАВ и са сравнени с h_{cr} на ПФ от разтвори на съответните индивидуални ПАВ. Стойностите им са получени по описаната процедура (виж Глава II) и са систематизирани в Приложение 1.

3.1. При ниска йонна сила (0.001M)

Експериментално бе намерено, че критична дебелина имат всички изследвани филми от смесените разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_0$, независимо от тоталната им концентрация (Таблица 4 от дисертацията.). За филмите от разтвори на индивидуалното $C_{12}G_2$ и смесените му разтвори с $C_{12}E_6$ (с молно съотношение 50:1) бяха регистрирани h_{cr} , но само при тотална концентрация равна на 1 СМС. За филмите от сместа на $C_{12}G_2$ с $C_{12}TAB$ (с молно съотношение 50:1) са измерени критични дебелини при концентрации под СМС, т.к. при СМС се получават стабилни CF. Стойностите на експериментално измерените критични дебелини за тези филми са представени на Фиг.31 – 32.

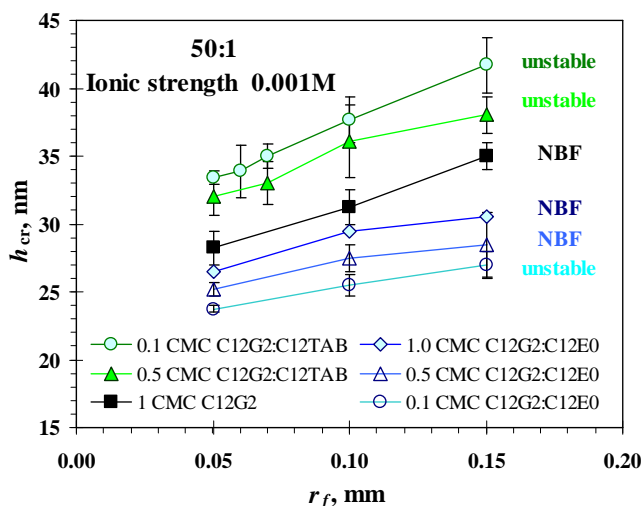
Влияние на типа на ПАВ върху критичната дебелина



Фиг.31. Критична дебелина на пенни филми с различни радиуси, получени от разтвори на $C_{12}G_2$ и смесените му разтвори с $C_{12}E_0$ и с $C_{12}E_6$ с молно съотношение 50:1.

Целта на сравнението представено на Фиг. 31 е да се провери влиянието на добавката от $C_{12}E_0$ и $C_{12}E_6$, в смесения разтвор на $C_{12}G_2$ върху h_{cr} . Близките стойности на h_{cr} на филмите от смесените разтвори, при съответните радиуси, показват, че видът на нейонната добавката не повлиява стойността на h_{cr} , но те са по-ниски от тези на филмите с $C_{12}G_2$. По-ниските стойности на h_{cr} за филмите от смесения разтвор с $C_{12}E_0$, спрямо тези на филмите с $C_{12}G_2$, са в корелация със скоростта на изтъняването им. Според експерименталните данни, стойността на h_{cr} нарастват с нарастване на филмовия радиус, независимо от състава на разтвора, което е в съответствие с теорията.

Влияние на концентрацията на ПАВ върху критичната дебелина



Фиг. 32. Сравнение на стойностите на критичната дебелина и равновесните състояния на филми с различен радиус, получени от разтвори на $C_{12}G_2$ и смесените му разтвори с $C_{12}E_0$ и с $C_{12}TAB$ с различна тотална съфактантна концентрация.

На Фиг. 32 са представени обобщени данни за влиянието на концентрацията (от 0.1 до 1 CMC) върху критичната дебелина и равновесното състояние на филма. Ясно са очертани две противоположни тенденции за влиянието на концентрацията, произтичащи от типа на ПАВ (нейонно и йонно): с увеличаване на тоталната концентрация на сместа, стойността на h_{cr} : (i) **нараства** за сместа с $C_{12}E_0$ и (ii) **намалява** за сместа с $C_{12}TAB$. Намерена е разлика и в равновесното състояние на филмите – когато са образувани от сместа с $C_{12}E_0$ те са стабилни NBF и по вид съответстват на филмите от разтвора на $C_{12}G_2$ (в едното им равновесно състояние), докато когато са от сместа с $C_{12}TAB$ (при 1CMC) те са CF, както при филмите от $C_{12}G_2$ (в другото им равновесно състояние).

Намерената тенденция за влиянието на тоталната концентрация на сместа на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_0$ върху h_{cr} , анализираме с уравнението на RShM. Според това уравнение критичната дебелина зависи обратно пропорционално от повърхностното напрежение. Ако $h_{cr}(c_i)$ и $h_{cr}(c_j)$ са критичните дебелини на филми от разтвори с повърхностно напрежение σ_i и σ_j , то от уравнението за h_{cr} на RShM (уравн. 74) следва зависимостта:

$$\frac{h_{cr}(C_i)}{h_{cr}(C_j)} = \left(\frac{\sigma_j}{\sigma_i} \right)^{0.25} \quad (83)$$

Тя е валидна за филми с малка h_{cr} (25-35 nm) и с близки коефициенти на изтъняване. От тази зависимост следва, че филмите от разтвори с по-ниска стойност на σ трябва да имат по-висока h_{cr} . Стойностите на съотношението (σ_j/σ_i) , изчислено от експериментално измерените стойности на σ , са дадени в Таблица 7. Процентите в колона 4 показват с колко трябва да нарасне всяка критична дебелина с намаляване на повърхностното напрежение. В колони 6, 8 и 10 са представени теоретичните h_{cr} , които са получени чрез добавка на оцененото им нарастване към всяка тяхна предходна стойност, съответно за всеки филмов радиус. За сравнение в съседните колони са дадени експериментално определените h_{cr} . Очевидно е, че има много добро съвпадение между

експериментално измерените и изчислените дебелини (разликите са под 3%). Това е доказателство, че нарастването на h_{cr} се подчинява на уравн. 83.

Таблица 7. Оценки за критичната дебелина според уравн. 83.

| C₁₂G₂ : C₁₂E₀ = 50:1 + 0.001M NaCl | | | | | | | | | |
|---|-----------------|------------------------------|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| C _{surfactant} /СМС | σ (mN/m) | $(\sigma_j/\sigma_i)^{0.25}$ | % | r_f , mm | | | | | |
| | | | | 0.05 | | 0.1 | | 0.15 | |
| | | | | h_{exp} , nm | h_{cal} , nm | h_{exp} , nm | h_{cal} , nm | h_{exp} , nm | h_{cal} , nm |
| 0.1 | 57 | | | 23.7 | | 25.5 | | 27 | |
| 0.5 | 43.5 | 0.935 | 6.5 | 25.2 | 25.3 | 27.5 | 27.2 | 28.5 | 28.5 |
| 1.0 | 35.2 | 0.948 | 5.2 | 26.5 | 26.6 | 29.5 | 28.6 | 30.2 | 29.8 |

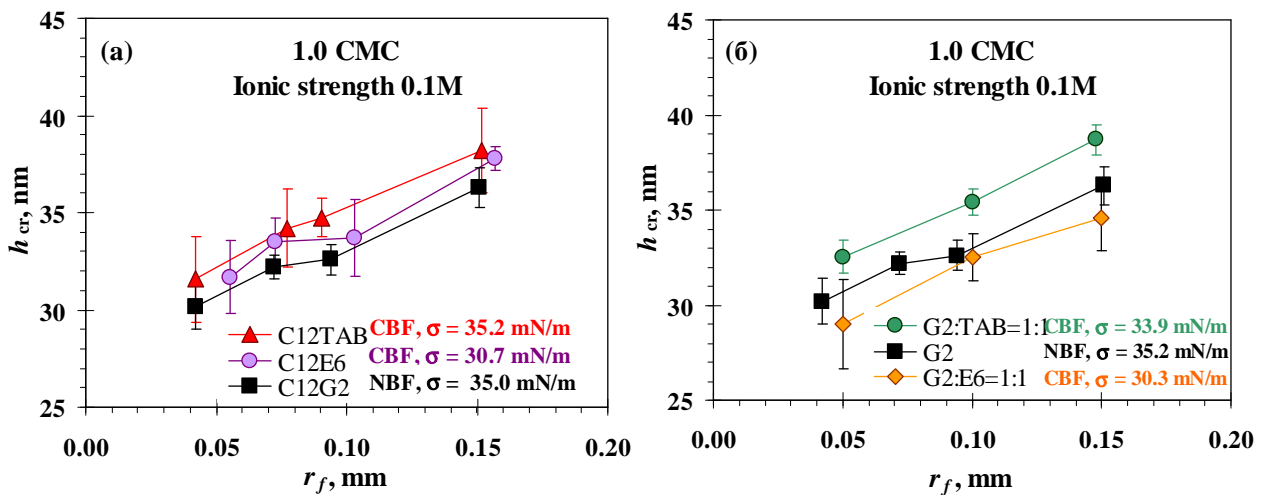
Данните за h_{cr} на нестабилните филмите, получени от смес C₁₂G₂: C₁₂TAB = 50:1 не са в корелация с горното уравнение. Те са по-високи от стойностите за h_{cr} на филмите от сместа с C₁₂E₀, което е в съответствие с по-ниската им скорост на изтъняване спрямо тази на филмите с C₁₂E₀. Повишението на тоталната концентрация обаче води до намаляване на h_{cr} , което вероятно може да се свърже с ролята на йонното ПАВ. От една страна то се адсорбира и понижава заряда в същата посока, в която го намалява и C₁₂G₂. От друга страна то действа като електролит. Допускаме, че до концентрация 0.5 СМС влиянието му като електролит е преобладаващо и води до намаляване на филмовата дебелина. При тотална концентрация 1СМС адсорбцията на C₁₂TAB е достатъчно висока и филмовите повърхности се презареждат. Доказателство за това е получаването на стабилни СФ.

3.2 При висока йонна сила (0.1M)

За всички филми, образувани от индивидуалните и смесени разтвори с висока йонна сила, бе измерена критична дебелина. Стойностите на тези дебелини са систематизирани в Приложение 1 от дисертацията и са представени на Фиг. 33-34.

Влияние на типа на ПАВ върху критичната дебелина при 0.1 M NaCl

На Фиг.33а са съпоставени експерименталните данни за h_{cr} на филми от разтвори на индивидуалните ПАВ. Разтворите са с тотална концентрация на ПАВ равна на 1 СМС и с висока йонна сила, за подтискане на електростатиката във филма. Тъй като изследваните системи са поставени при едни и същи условия (еднакво запълване и липса на електростатика), за очакване е, наблюдаваните разлики в h_{cr} да не са съществени. От представените данни следва, че най-ниски са h_{cr} на филмите, получени от разтвори на C₁₂G₂, а най-високи от C₁₂TAB. Независимо, че стойностите на σ на разтворите от C₁₂G₂ и C₁₂TAB са близки, h_{cr} на филмите се различават по стойност, което вероятно се дължи на различните им хидрофилни участъци. Добавеният електролит със сигурност екранира зарядите във филмите с нейонните ПАВ, но не е сигурно, че това е в сила за филмите с катийонното ПАВ. Ако на фазовите им граници има не компенсирани заряд, то критичното състояние ще се реализира при по-голяма дебелина. За доказване на направеното допускане бяха получени филми от разтвор с концентрация на C₁₂TAB равна на 1СМС (1.35 10⁻³ M) и 0.4M NaBr. Равновесните филми при тези условия са NBF. Следва, че действително при йонната сила 0.1 M на филмовите фазови граници има остатъчен заряд.

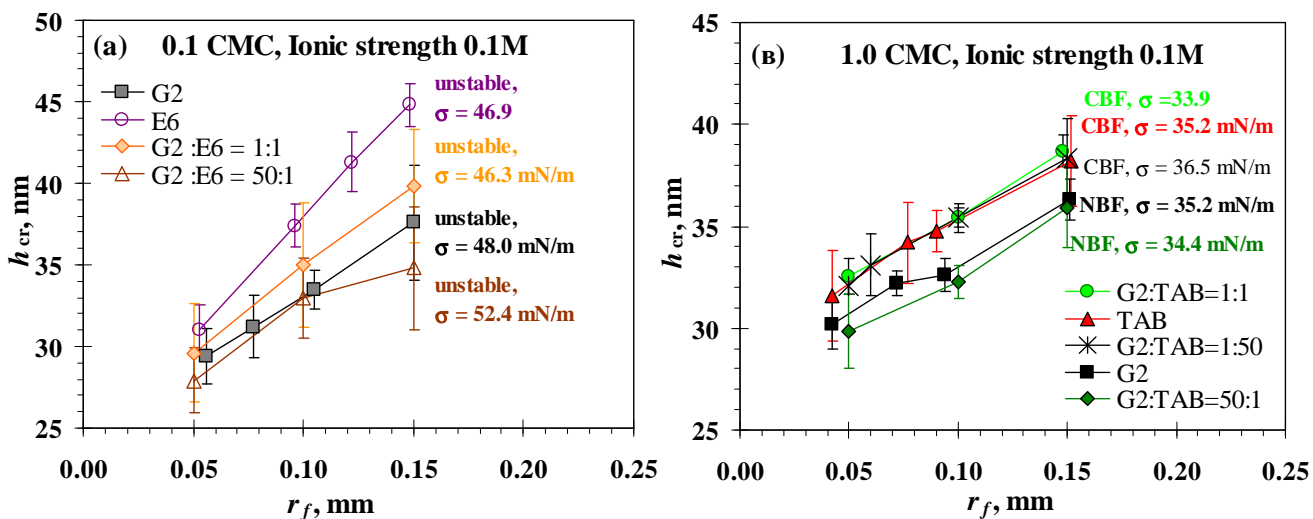


Фиг.33 Критична дебелина на пенни филми с различен радиус, получени от разтвори на: индивидуалните ПАВ (а); от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с нейонното $C_{12}E_6$ или с катионното $C_{12}TAB$ с молно съотношение 1:1 (б).

На Фиг. 33б са дадени $h_{cr}(r_f)$ зависимостите, получени за филми от смесените разтвори на нейонни ПАВ ($C_{12}G_2$: $C_{12}E_6$) и нейонно с йонно ПАВ ($C_{12}G_2$: $C_{12}TAB$) с молно съотношение 1:1. Представеното сравнение е с цел да се провери какво е влиянието на добавката върху h_{cr} . Добавката на $C_{12}E_6$ несъществено понижава стойността на h_{cr} на филмите от смесения разтвор спрямо тази на филмите от $C_{12}G_2$, което показва образуване на смесен адсорбционен слой с участието на $C_{12}E_6$, но без изявен синергизъм. Това е в корелация с данните в [Patil et al., 2008] според които тази смес се разглежда като идеална, което предполага слабо взаимодействие на $C_{12}E_6$ с $C_{12}G_2$ в адсорбционния слой. Поради това той е изграден от хомогенни участъци на тези вещества с добра кохерентност в тях. От фигурата се вижда, че h_{cr} на филмите от сместа $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 1:1$, е по-висока от тази на филмите с $C_{12}G_2$, което потвърждава специфично влияние на $C_{12}TAB$ върху h_{cr} . Според оценките за състава на адсорбционния слой от смес $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 1:1$, количеството на $C_{12}TAB$ в него е 16%. Макар и количеството на $C_{12}TAB$ в адсорбционния слой, да е ниско присъствието му прави слоя не еднороден и кохерентността в него се понижава. Филмовите повърхности са с повишена способност към нагъване и вероятността за образуване на черни петна във филма нараства, в резултат на това те възникват при по-голяма дебелина.

Влияние на съотношението на ПАВ в сместа върху критичната дебелина

На фиг. 34а са представени стойностите на h_{cr} на нестабилните филми (0.1 CMC) с различен радиус. Те са определени в момента преди скъсването на филма. Може да се счита, че фазовите граници на тези филми са незапълнени с ПАВ, което е и причина за тяхната нестабилност. Според фиг. 34а най-високи са h_{cr} на филмите, стабилизирани с $C_{12}E_6$. h_{cr} на филмите от разтвори на индивидуалното $C_{12}G_2$ и смесите му с $C_{12}E_6$ са близки в рамките на точността. Зависимостта $h_{cr}(r_f)$ за сместа с молно съотношение 50:1 е в по-добро съответствие с тази за филмите с $C_{12}G_2$, което показва, че $C_{12}G_2$ е доминиращо не само в сместа, но и в адсорбционния слой. Зависимостта $h_{cr}(r_f)$ на филмите от сместа с молно съотношение 1:1 е между тези на филмите от $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$, което сочи за участието и на двете ПАВ в адсорбционния слой, а според стойностите на σ даже и за доминиращо участие на $C_{12}E_6$.



Фиг.34 Сравнение на стойностите на критичната дебелина на филми с различен радиус, получени от разтвори на: $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$ и техните смеси в съотношение 1:1 и 50:1 при 0.1 CMC (а); $C_{12}G_2$ и $C_{12}TAB$ и техните смеси в съотношение: 50:1; 1:1 и 1:50 при 1 CMC (в).

На фиг.34б в дисертацията са представени $h_{cr}(r_f)$ зависимостите за филми, стабилизирани с индивидуалните вещества $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_6$ и техните смеси, но при висока тотална сърфактантна концентрация 1 CMC. Разликата между зависимостта $h_{cr}(r_f)$ за филмите от двете смеси ($C_{12}G_2$: $C_{12}E_6$ = 1:1 и 50:1) не е съществена, но те са разположени под $h_{cr}(r_f)$ зависимостта за филмите от чистото $C_{12}G_2$. По-ниските стойности на h_{cr} за филмите от тези смесени разтвори показват, че запълнените смесените адсорбционни слоеве са по-хомогенни и филмите изтичат равномерно до по-малка дебелина. На фиг. 34в са сравнени измерените h_{cr} на филми, получени от разтвори на нейонното $C_{12}G_2$, на катионното $C_{12}TAB$ и от смесените им разтвори. Вижда се, че h_{cr} на филмите, получени от $C_{12}TAB$ и сместа му с $C_{12}G_2$ в съотношение 1:1 и 1:50 са най-високи, докато тези от сместа $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB$ =50:1 са най-ниски. Зависимостта $h_{cr}(r_f)$ за смес 1:1 е близка до същата за филмите, стабилизирани само с $C_{12}TAB$, което е доказателство за определящата ролята на $C_{12}TAB$. Адсорбцията му внася заряд и филмовите повърхности се презареждат. Доказателство за това е видът на получените филми – те са CBF вместо NBF, както е при $C_{12}G_2$. По-ниската позиция на $h_{cr}(r_f)$ зависимостта за филми от смесения разтвор с молно съотношение 50:1 показва влиянието и на двете вещества върху филмовото кинетично поведение. Високото съдържание на $C_{12}G_2$ в сместа определя доминиращата му роля в адсорбционния слой (0.992 молни части, Таблица 2). В тази смес $C_{12}TAB$ изпълнява ролята на добавка и независимо, че присъствието му в адсорбционния слой е само 0.008 молни части то довежда до пълна редукция на заряда, определен от хидроксилните аниони. Следва, че влиянието на адсорбцията на двете вещества върху заряда, в този случай, е в една и съща посока, което води до преход към NBF.

3.3 Влияние на радиуса на филма върху критичната дебелина

Влиянието на радиуса на филма върху критичната му дебелина анализираме чрез уравн. 86-87. Ако за връзката между коефициента на изтъняване (α) и радиуса (r_f) се използва съответно зависимостта по Reynolds ($\alpha = \alpha_0 r_f^{-2}$) или по Манев ($\alpha = \alpha_0 r_f^{-4/5}$) и ги заместим в уравнението за h_{cr} на RShM (уравн.74), то се получават уравнения 84 и 85:

$$h_{cr} = 0.98 \frac{(\kappa T)^{1/12} K_{vw}^{1/3}}{\mu^{1/6} \sigma^{1/4} \alpha_0^{1/6}} r_f^{1/3} \quad (84)$$

$$h_{cr} = 0.98 \frac{(\kappa T)^{1/12} K_{vw}^{1/3}}{\mu^{1/6} \sigma^{1/4} \alpha_0^{1/6}} r_f^{2/15} \quad (85)$$

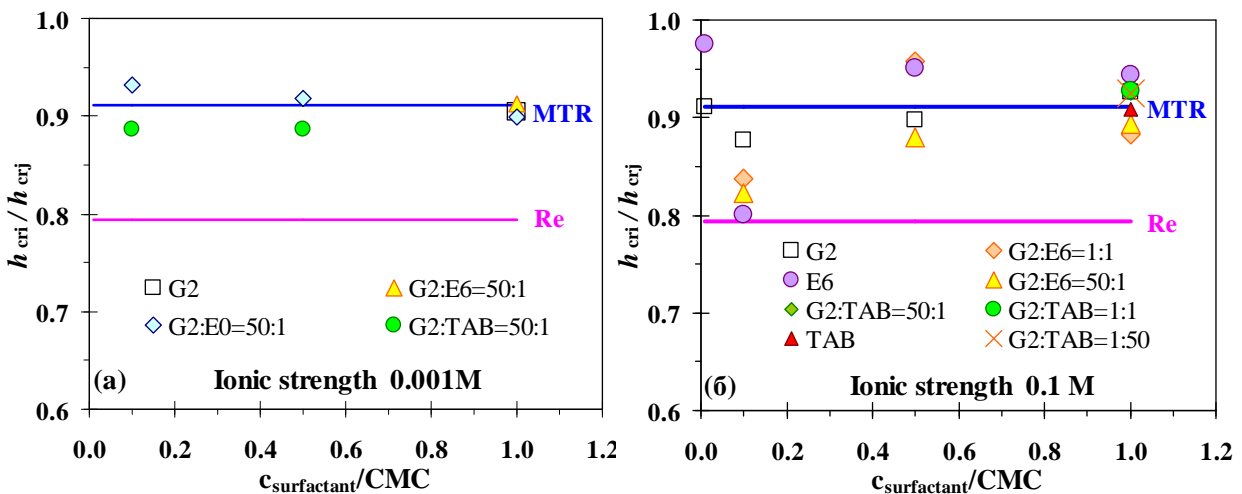
Според горните уравнения h_{cr} трябва да нараства съответно пропорционално на $r_f^{1/3}$ или $r_f^{2/15}$. Ако h_{cr1} и h_{cr2} са критичните дебелини на филми с радиуси r_{f1} и r_{f2} , то ще са в сила следните съотношения:

$$\frac{h_{cr1}}{h_{cr2}} = \left(\frac{r_{f1}}{r_{f2}} \right)^{1/3} \quad (86)$$

$$\frac{h_{cr1}}{h_{cr2}} = \left(\frac{r_{f1}}{r_{f2}} \right)^{2/15} \quad (87)$$

Съотношението между филмовите радиуси 0.05 mm и 0.1mm по Reynolds е 0.79, докато по MTR е 0.91. На тези стойности съответстват плътните линии на Фиг.35аб.

От Фиг. 35а се вижда, че стойността на отношението между h_{cr} на филмите с тези радиуси при ниската йонна сила е близко до оцененото по MTR независимо от състава на разтвора. При високата йонна сила уравн. 87 е в сила само за филмите със запълнени повърхности Фиг. 35б.



Фиг.35 Оценка на влиянието на филмовия радиус върху критичната дебелина по уравн. 86 и 87 за филми от разтвори с различен състав и йонна сила: 0.001 M (а); 0.1 M (б).

4. Сравнение между измерените и изчислените критичните дебелини на пенни филми от нейонни, йонни ПАВ и техни смеси

В обзорите [Manev et al., 2005; Coons et al., 2003] е направено сравнение между експерименталните и теоретични стойности за h_{cr} , но за филми стабилизирани само от индивидуални ПАВ. Поради това една от основните цели на настоящата работа е да се направи сравнение между стойностите на измерените и изчислените h_{cr} , получени за филми стабилизирани от смеси на ПАВ. За осъществяване на тази цел изчислим филмовите h_{cr} по три начина: (i) чрез подход на Vrij; (ii) чрез уравнението на Радоев – Шелудко – Манев и (iii) чрез уравнението на Coons,

в които участва скоростта на изтъняване на филма. Тя може да се представи чрез експерименталния коефициент на изтъняване α [Manev et al., 1997] или да се изчисли по съответни уравнения – Reynolds [Sheludko, 1967]; Ivanov [Ivanov et al., 1970]; Manev-Tsekov-Radoev [Manev et al., 1997] и др. Според използвания подход за определяне на h_{cr} и уравнението за скоростта на изтъняване, изчислените от нас дебелини сме означили като:

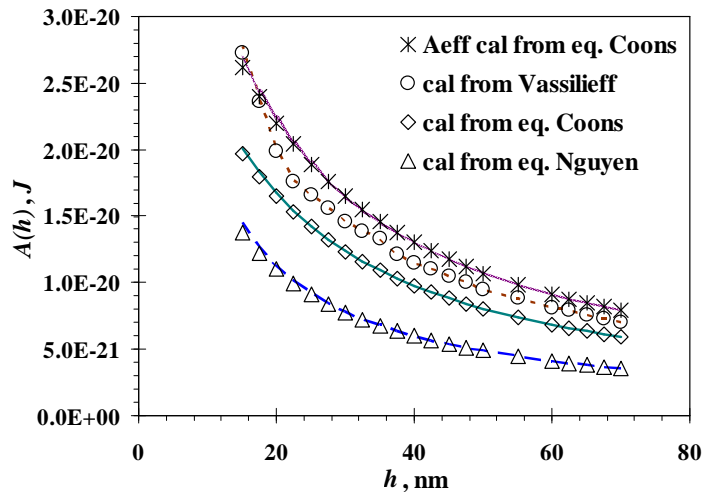
- $h_{Vrij} + \alpha$ - изчислена с подхода на Vrij и експерименталния коефициент на изтъняване α ;
- $h_{RShM} + \alpha$ - изчислена по уравнението на Радоев – Шелудко – Манев и експерименталния коефициент на изтъняване α ;
- $h_{RShM} + MTR$ - изчислена по уравнението на Радоев – Шелудко – Манев и скоростта на изтъняване по Манев – Цеков - Радоев;
- $h_{RShM} + Re$ изчислена по уравнението на Радоев – Шелудко – Манев със скоростта на изтъняване по Reynolds;
- $h_{Coons} + MTR$ - изчислена по уравнението на Coons, в което константите C , x и y са определени чрез полуемпиричното уравнение на MTR.

4.1 Определяне на Хамакеровата константа

В уравненията за изчисляване на h_{cr} влиза Хамакеровата константа ($A_n(h)$). Тя отчита природата на взаимодействията фази и е слаба функция от температурата, Дебаевата дължина и филмовата дебелина. Това задължава изборът на стойностите ѝ да бъде специално направен, така че да е съобразен с условията на експеримента. За да направим правилния избор на $A_n(h)$ проучихме подробно литературата за нея (виж Приложение 6). В работата [Хр. Василиев, (1977/1978)] чрез уравнението от макроскопската теория са изчислени стойностите на $A_n(h)$, като функция от филмовата дебелина за различни системи с грешка до 1%. Тъй като в тях не се съдържа електролит получените стойности за $A_n(h)$ са без отчитане на Дебаевия екраниращ ефект. Уравнението от макроскопската теория на Лифшиц е използвано и в [Kralchevsky et al., 2001]. Вторият член в уравнението е интегриран съгласно [Russel et al., 1989] с отчитане на ефекта на електромагнитно закъснение. В първия член на уравнението е отчетен и Дебаевия екраниращ ефект. В работата [Coons et al., 2005] са предложени три Хамакерови константи: в първата, електромагнитното закъснение не е отчетено и е наречена „non-retarded“; във втората то е отчетено и константата е наречена „retarded“; в третата е включено електромагнитното закъснение и дестабилизиращия ефект, породен от постоянното нарастване на нагъването на филмовите повърхности и е наречена „ефективна Хамакерова константа“ $A_{eff}(h)$. В тази работа са сравнени експерименталните и изчислените h_{cr} , с различните Хамакерови константи. Намерено е добро съвпадение между експерименталните h_{cr} и изчислените с non-retarded $A_n(h)$, но само за малки филми. В [Nguyen et al., 2001] уравнението на Лифшиц е решено за взаимодействие между неорганични частици, които се приемат за сфери, както и за взаимодействия между мехурче и частица през воден филм.

Чрез дискутираните уравнения сме изчислили Хамакеровата константа (за различни филмови дебелини) за системата свободен пенен филм. На фиг.36 сме представили изчислените от нас стойности, с отчитане на Дебаевия екраниращ ефект, за две йонни сили 0.1М (фигурки) и 0.001М (линии). Тъй като стойностите за $A_n(h)$ по Василиев са за системи без електролит ние сме внесли в тях поправката, отчитаща Дебаевия екраниращ ефект. От фигурата се вижда, че изчислените

стойности на Хамакеровата константа по Василиев се намират между изчислените по Coons (retarded $A_H(h)$) и ефективната $A_{eff}(h)$; изчислените стойности на $A_H(h)$ по Nguyen са най-ниски; няма съществена разлика между изчислените стойности на $A_H(h)$ при двете йонни сили.

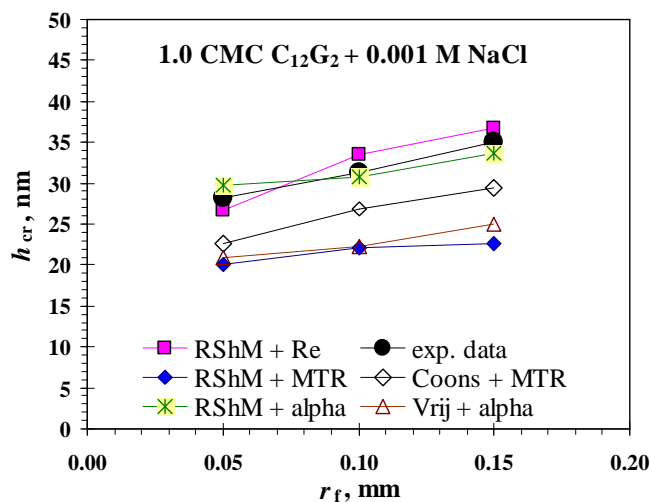


Фиг.36. Данни за Хамакеровата константа при две йонни сили 0.1M (с фигурки) и 0.001M (с линии).

Критичните дебелини в настоящата работа са изчислени със стойности за Хамакеровата константа по Василиев с внесената в тях поправката, отчитаща Дебаевия екраниращ ефект (Таблица 8 от дисертацията). Те бяха избрани, защото са използвани в много от публикуваните изследвания, свързани с h_{cr} , и се явяват усреднени стойности на изчислените по Coons.

Стойностите на изчислените, по трите начина, критични дебелини са систематизирани в Приложение 1. На Фиг.37-42 те са съпоставени с експериментално измерените h_{cr} . Обсъждането на данните от тези фигури ще направим, отново в две части: първата, включваща h_{cr} на филми с незапълнени и запълнени с ПАВ повърхности при ниска йонна сила и втората, включваща h_{cr} на филми с незапълнени и запълнени повърхности, но при висока йонна сила.

4.2 Сравнение на измерените с изчислените критичните дебелини на пенни филми от смесени разтвори на ПАВ с ниска йонна сила (0.001M)

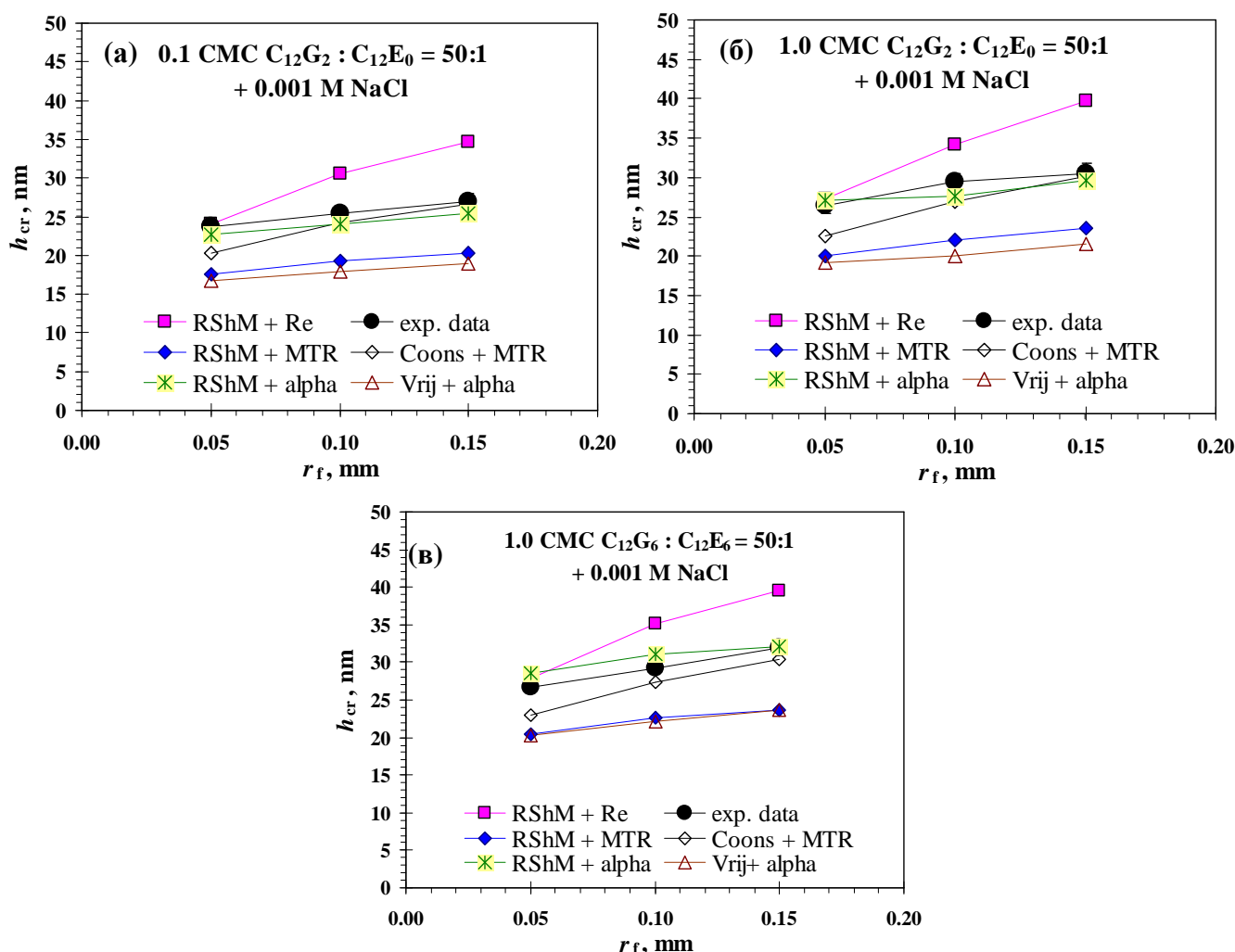


Фиг.37. Измерени и изчислени критични дебелини на пенни филми от разтвор на $C_{12}G_2$ с концентрация 1CMC в присъствие на 0.001 M NaCl.

Тъй като $C_{12}G_2$ е основното ПАВ, използвано в настоящата работа, на Фиг. 37 представяме данни за измерените и изчислените критични дебелини на пенни филми от водните му разтвори.

Вижда се, че измерените h_{cr} за филмите и при трите радиуса най-добре съвпадат с изчислените по формулата на RShM с експериментално определения коефициент на изтъняване. Независимо, че този коефициент е използван и в подхода на Vrij, изчислените в този случай критични дебелини са най-ниски. Близки до тях са и изчислените критични дебелини по формулата на RShM, със скорост изчислена по формулата на MTR. Формулата на RShM със скорост по уравнението на Re дава стойности за критичната дебелина, близки до експерименталните.

Фиг. 38 представя измерените и изчислените h_{cr} за ПФ от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_0$ или с $C_{12}E_6$ с молно съотношение 50:1. Данните на фиг. 38а са за филми с незапълнени повърхности (0.1CMC), а тези на фиг. 38бв за филми със запълнени (1 CMC). Независимо от степента на запълване и вида на добавката могат да се направят следните изводи: (i) стойностите на измерените h_{cr} са най-близки до тези, изчислени по уравнението на RShM с коефициента на изтъняване α ; (ii) добро съответствие има и между измерените h_{cr} и изчислените $h_{Coons} + MTR$; (iii) стойностите на изчислените $h_{RShM+MTR}$ и $h_{Vrij} + \alpha$ са съществено по-ниски от измерените; (iv) изчислената $h_{RShM+Re}$ съвпада с измерената, но само за филми с малък радиус.



Фиг.38. Измерени и изчислени критични дебелини за ПФ от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_0$ или с $C_{12}E_6$ с молно съотношение 50:1 в присъствие на 0.001 M NaCl.

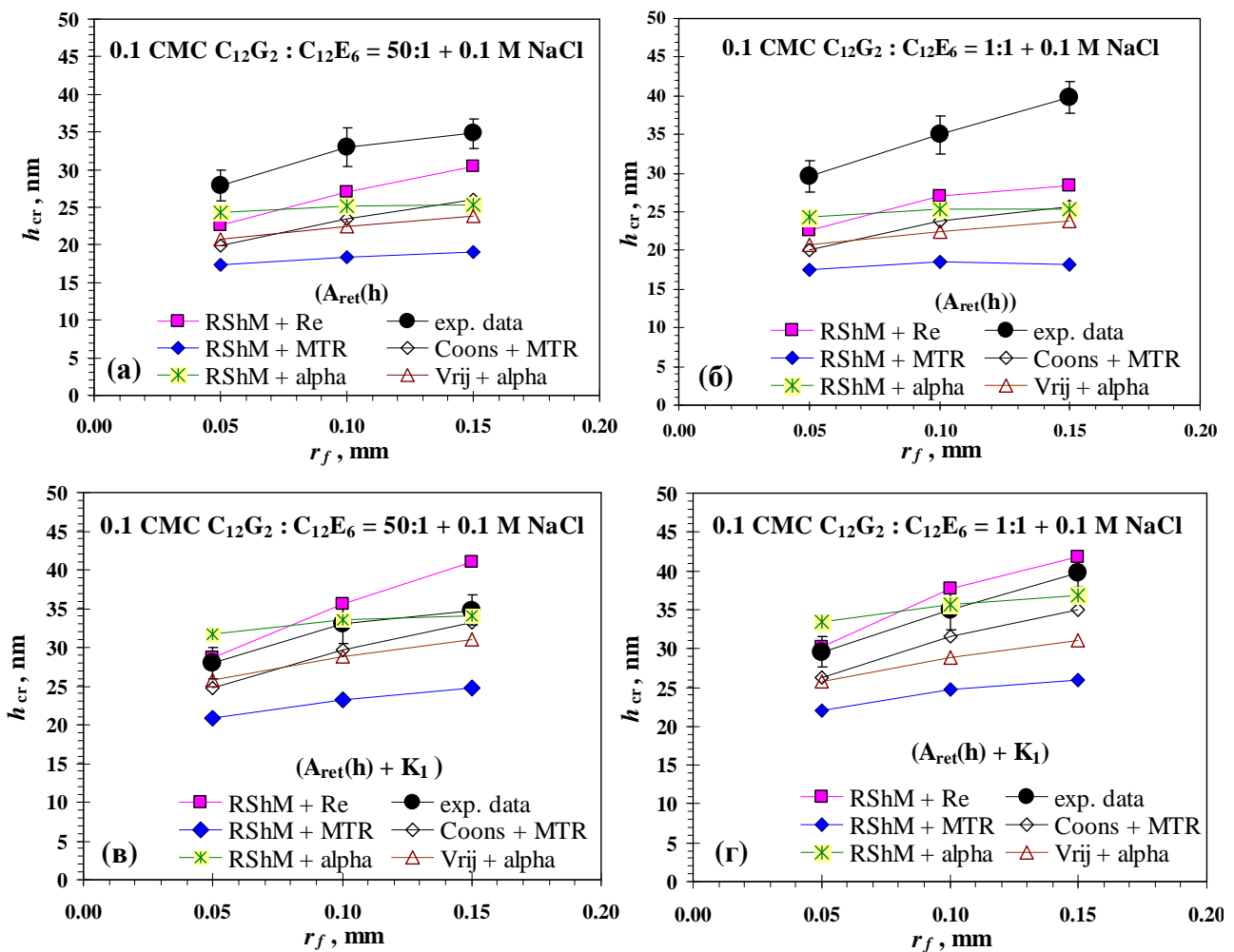
Тези резултати показват, че скоростта на изтъняване в уравнението на RShM е от съществено значение за стойността на критичната дебелина. Ниските стойности за $h_{RShM+MTR}$, сочат, че

скоростта на изтъняване по MTR е надценена, а високите hRShM+ Re, че скоростта по Re е приложима само за малки филми.

Добрата корелация между измерените и изчислените h_{cr} чрез уравнението на RShM+alpha и подхода на Coons + MTR за показаните филми се дължи на това, че и в двата случая се използват експериментални данни за скорост на изтъняване; в първия случай се използва експериментално определения коефициент на изтъняване, а във втория - броят на домените във филма е оценен от експерименталните скорости на изтъняване, взети от работата [Radoev et al., 1983].

4.3 Сравнение на измерените с изчислените критични дебелини на пенни филми от разтвори с ниска концентрация на ПАВ и висока йонна сила (0.1M)

Показано бе, че във филмите с незапълнени повърхности, получени от разтвори на нейонни ПАВ и висока електролитна концентрация, възниква допълнителна не-DLVO сила на взаимодействие от ван дер Ваалсов тип, но с константа K_1 по-висока от $A_H(h)$. Критичните дебелини за филмите, получени при тези условия са преизчислени с добавяне на K_1 към стойността на $A_{ret}(h)$ в: уравнението на RShM; уравнението за скоростта на изтъняване по Re или MTR; Π_{vw} от уравнението за изчисляване на τ_{br} в подхода на Vrij; величините $h^*_{t,0}$ и P^* в подхода на Coons.



Фиг.40 Измерени и изчислени критични дебелини за пенни филми с незапълнени повърхности от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ (йонна сила 0.1 M): с $A_{ret}(h)$ (а б); с $A_{ret}(h) + K_1$ (вг).

На фиг. 40 (и на фиг. 39 от дисертацията) са сравнени измерените и изчислените, с различните подходи, h_{cr} за филми с незапълнени повърхности при висока йонна сила. Всяка от фигурите се

състои от две части: първият ред представя теоретичните стойности за h_{cr} , получени само с $A_{ret}(h)$; вторият ред представя коригираните теоретични стойности за h_{cr} , получени чрез добавка на константата K_1 .

За да улесним читателя и да спестим повторението на едни и същи тенденции обсъждането на данните от фиг. 39 и 40 представяме в Таблица 9. В нея с **Bold** са представени подходите според, които изчислените h_{cr} по стойност са най-близки до измерените; с *Italic* – подходите според, които изчислените h_{cr} по стойност са по-големи от измерените, а с Normal – подходите според, които изчислените h_{cr} са по-ниски от измерените.

Таблица.9 Информация за реда на подходите в зависимост от корелацията между изчислените и измерените h_{cr}

| 0.1M NaCl (NaBr) | | |
|--|--|--|
| C_{surf}/CMC K_{232} | Без поправка | С поправка |
| 0.01CMC $C_{12}G_2$ $K_1 = 4.9 \times 10^{-20}J$ | Всички изчислени h_{cr} са много по-ниски от експерименталните | RShM+alpha , Vrij+alpha, Coons+MTR, RShM+MTR, <i>RShM+Re</i> |
| 0.1CMC $C_{12}G_2$ $K_1 = 4.5 \times 10^{-20}J$ | Всички изчислени h_{cr} са по-ниски от експерименталните | Coons+MTR , Vrij+alpha, RShM+MTR, <i>RShM+alpha, RShM+Re</i> |
| 0.01CMC $C_{12}E_6$ $K_1 = 1.2 \times 10^{-19}J$ | Всички изчислени h_{cr} са по-ниски от експерименталните | RShM+MTR, Coons+MTR, <i>Vrij+alpha, RShM+alpha, RShM+Re</i> |
| 0.1CMC $C_{12}E_6$ $K_1 = 7.2 \times 10^{-20}J$ | Всички изчислени h_{cr} са много по-ниски от експерименталните | Coons+MTR , Vrij+alpha, <i>RShM+alpha</i> , <i>RShM+Re</i> , RShM+MTR |
| 0.1CMC $C_{12}G_2:C_{12}E_6 = 50:1$ $K_1 = 1.9 \times 10^{-20}J$ | Всички изчислени h_{cr} са малко по-ниски от експерименталните | RShM+alpha , Coons+MTR, Vrij+alpha, RShM+MTR, <i>RShM+Re</i> |
| 0.1CMC $C_{12}G_2:C_{12}E_6 = 1:1$ $K_1 = 2.4 \times 10^{-20}J$ | Всички изчислени h_{cr} са по-ниски от експерименталните | RShM+alpha , Coons+MTR, Vrij+alpha, RShM+MTR, <i>RShM+Re</i> |
| 0.01CMC $C_{12}TAB$ | Всички изчислени h_{cr} са много по-ниски от експерименталните | |
| 0.01CMC $C_{12}G_2:C_{12}TAB = 1:1$ | Всички изчислени h_{cr} са много по-ниски от експерименталните | |

Таблица.10 Оценки направени на базата на съотношението $h_{exp}/h_{RShM+alpha}$ за филмите с различен състав и незапълнени повърхности при висока йонна сила.

| CMC | Без поправка | С поправка | Без поправка | С поправка | Без поправка | С поправка | Без поправка | С поправка |
|------|--------------|------------|-------------------------------|------------|------------------------------|------------|--------------|------------|
| | $C_{12}G_2$ | | $C_{12}G_2: C_{12}E_6 = 50:1$ | | $C_{12}G_2: C_{12}E_6 = 1:1$ | | $C_{12}E_6$ | |
| 0.01 | 56% | -6% | | | | | 53% | -28% |
| 0.1 | 35% | -17% | 28% | -4% | 39% | -2% | 50% | -22% |
| | $C_{12}TAB$ | | | | $C_{12}G_2: C_{12}TAB = 1:1$ | | | |
| 0.01 | 66% | | | | 60% | | | |

От данните на фиг. 39, 40 и в Таблиците 9 и 10 са направени следните заключения:

➤ **Без поправка** - измерените h_{cr} , независимо от състава на филма и от използвания подход, са по-високи от изчислените. Отношението $h_{exp}/h_{RShM+alpha}$ е над 1.28, т.е. h_{exp} са с над 28% по-високи от $h_{RShM+alpha}$. Измерените h_{cr} на филмите от $C_{12}TAB$ и сместа $C_{12}G_2:C_{12}TAB = 1:1$ са много по-високи от изчислените (до 66%). Това може да се свърже с факта, че са използвани теории, предложени за нейонни ПАВ.

➤ **С поправката K_1** съществено намалява разликата между експерименталните и изчислените h_{cr} . Стойностите на критичните дебелини с $Vrij+alpha$, $Coons+MTR$, $RShM+MTR$ нарастват след поправката, но въпреки това остават по-ниски от измерените. Изчислените критични дебелини чрез $RShM+alpha$ или чрез $Coons+MTR$ са най-близки до измерените за филмите от индивидуалните нейонни ПАВ и от техните смеси. Според Таблица 10 поправката води до нарастване на изчислената h_{cr} , което означава, че силата, от която е изчислена поправката е надценена. Най-малко е надценяването от 2 до 4% при смесите, а най-голямо е за филмите, стабилизирани с $C_{12}E_6$ (до 28%). Независимо от това, следва че съчетаването на уравнението на $RShM$ с експерименталния коефициент α . определено подобрява корелацията между изчислените и измерените h_{cr} , в сравнение в случаите, когато за скоростта на изтъняване е използвана формула.

Обсъдените данни за критичните дебелини при горните условия още веднъж потвърждават, че причината за несъответствието между измерените и изчислените h_{cr} е в уравненията за скоростта на изтъняване. Когато тя е оценена от експериментални данни съответствието се подобрява.

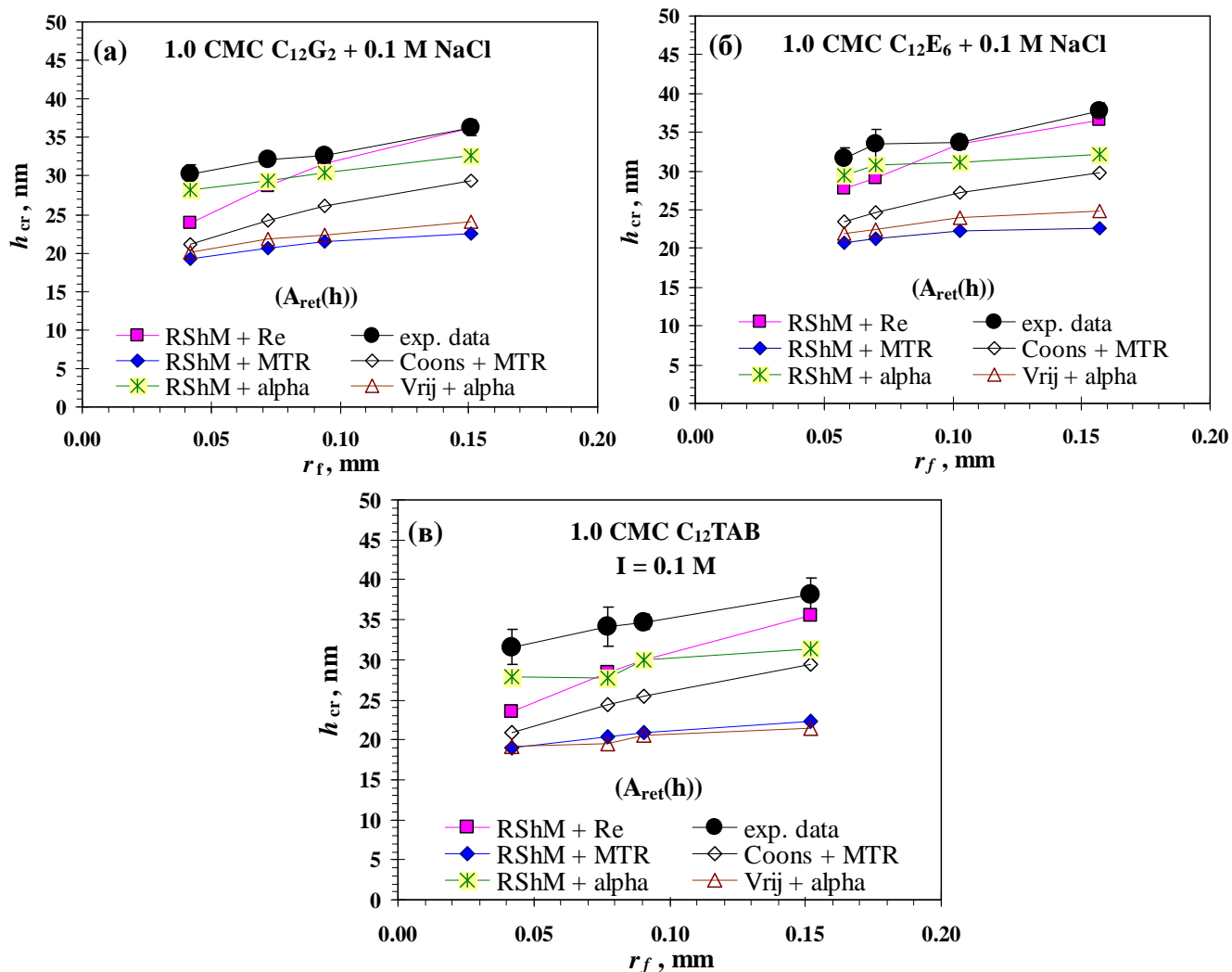
4.4 Сравнение между измерените и изчислените критични дебелини на пенни филми от разтвори с концентрация на ПАВ 1СМС и висока йонна сила (0.1M).

На фиг.41-42 са представени измерените и изчислените, с различни подходи, h_{cr} за филми със запълнени повърхности (1СМС) при висока йонна сила. Поради това изчислените h_{cr} са без поправка. На фиг.41 са представени данни за индивидуалните вещества, а на фиг.42 – за смесите на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ и с $C_{12}TAB$ с различни молни съотношения. От фигурите следва, че има разлика между изчислените и измерените h_{cr} , но очевидно тя е по-малка. Това показва, че действително въведената от нас поправка е нужна само за филми с незапълнени повърхности. Редът на подходите в зависимост от корелацията между изчислените и измерените h_{cr} повтаря намерения за филмите с незапълнени повърхности. Най-близки до измерените h_{cr} са изчислените с подхода **$RShM+alpha$** ; по-големи са изчислените с подхода $RShM+Re$, а по-ниски са изчислените с всички останали подходи ($Coons+MTR$, $Vrij+alpha$, $RShM+MTR$).

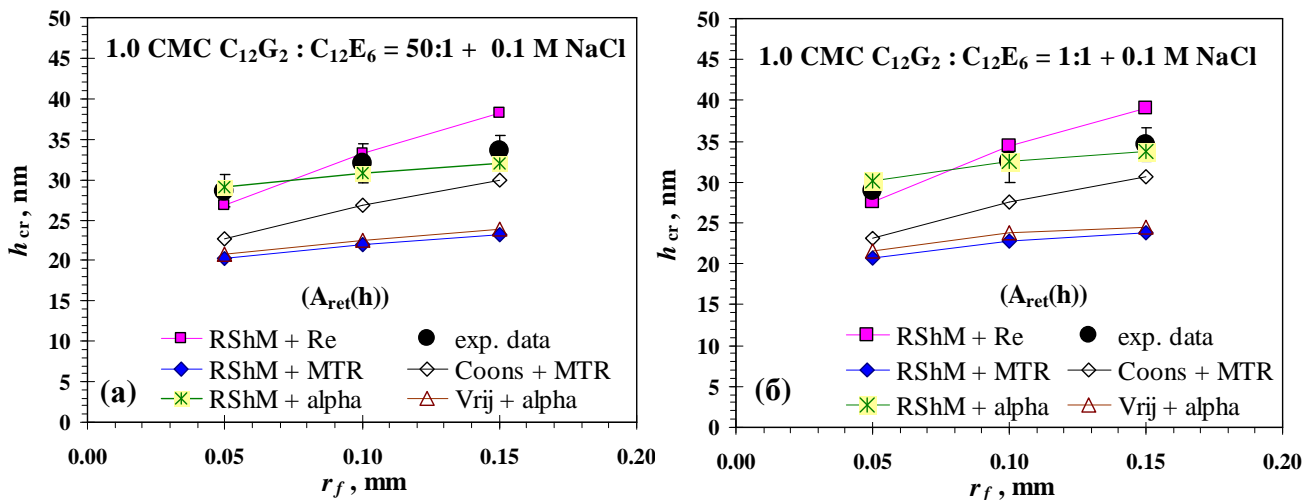
Най-добра корелация между измерените и изчислените h_{cr} , чрез подхода $RShM+alpha$, е намерена за филмите от $C_{12}G_2$ и смесите му с $C_{12}E_6$. От тази тенденция се отклоняват филмите, стабилизирани с $C_{12}E_6$. Фактът, че корелацията за смесите е най-добра показва, че свойствата на адсорбционния слой се определят и от двете ПАВ.

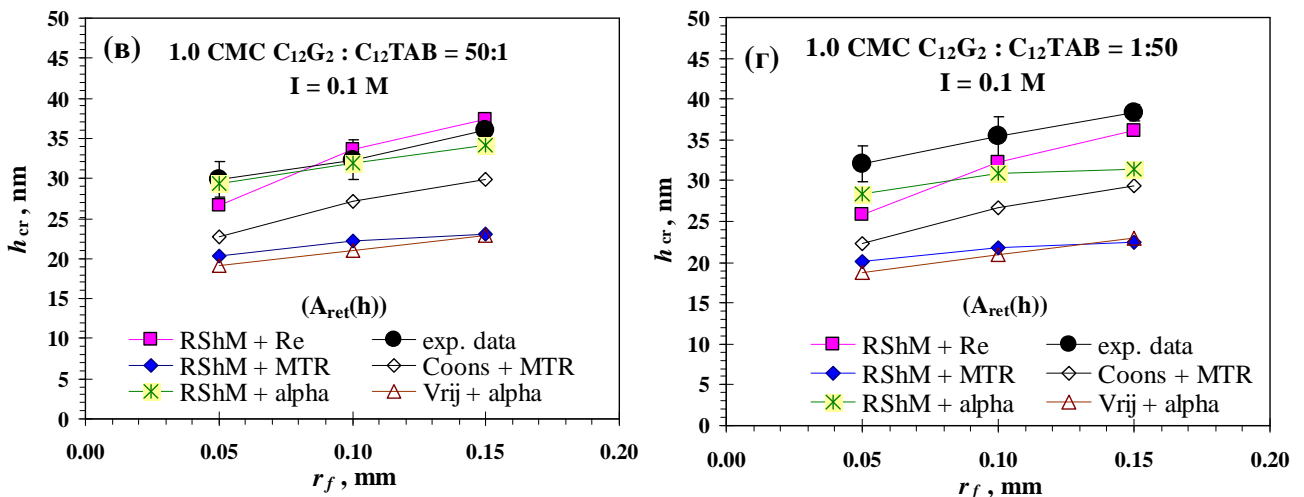
Причината стойности на измерените h_{cr} да са по-високи от изчислените за филмите с участието на $C_{12}TAB$, може да бъде свързана с йонната природа на това ПАВ и съответно с възникването на *streaming potential* в тези филми. Последният води до леко забавяне в изтъняването им, което предполага по-висока стойност за h_{cr} . Доказателство за влиянието на йонната природа са и резултатите за филмите от смес $C_{12}G_2: C_{12}TAB = 50:1$, при които измерените h_{cr} се корелират с

изчислените чрез RShM+alpha, защото на филмовите повърхности нейното ПАВ ($C_{12}G_2$) има доминиращата роля. При доминираща роля на $C_{12}TAB$ (виж филми от смеси $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 1:1$ и $1:50$) корелацията изчезва.



Фиг.41 Експериментални и изчислени данни за критични дебелини на стабилни филми със запълнени повърхности от разтвори на индивидуални ПАВ в присъствие на 0.1 M NaCl.





Фиг.42 Измерени и изчислени критични дебелини за филми със запълнени повърхности от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ или с $C_{12}TAB$.

5. Основни резултати и изводи

Изследвани са пенни филми от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$, $C_{12}E_0$ и $C_{12}TAB$. За анализиране и обясняване на особеностите в тяхното кинетично и термодинамично поведение са изследвани и филми, получени от индивидуалните ПАВ. Филмите са систематизирани в две групи в зависимост от йонната сила на разтворите, като всяка група включва филми от разтвори с вариран вид на ПАВ, варирано съотношение между ПАВ в смесените разтвори и варирана сърфактантна концентрация, представена в единици СМС. Пенните филми в настоящата работа, са изследвани интерферометрично. Промяната в дебелината им с времето е определена от видеозаписи на филмовата еволюция до критичното или равновесно им състояние през фиксирани интервали t (0.04, 0.4, 1s). Получените резултати са систематизирани в четири направления.

1. Експериментални данни за равновесното състояние на филмите:

1.1. При ниска йонна сила филмовата стабилност силно зависи от природата на ПАВ: (i) при тотална концентрация до 0.5 СМС филмите от смесените разтвори на $C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 = 50:1$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 50:1$ са нестабилни, докато тези от $C_{12}G_2$, $C_{12}E_6$ и техните смеси са стабилни CF; (ii) всички филми при концентрация 1СМС са стабилни, но се различават по вид: стабилни CF ($C_{12}E_6$, $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6 = 1:1$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 50:1$), метастабилни CF или NBF ($C_{12}G_2$ и $C_{12}G_2$: $C_{12}E_6=50:1$) и NBF ($C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 =50:1$).

1.2. При висока йонна сила влиянието на природата на добавката върху равновесното състояние на филмите се проявява само, когато филмовите повърхности са запълнени: получават се NBF, в случая на преимуществена адсорбция на $C_{12}G_2$; получават се CBF при преимуществена адсорбция на $C_{12}E_6$ или $C_{12}TAB$. Всички филми с тотална сърфактантна концентрация под 0.5 СМС (незапълнени повърхности) са нестабилни. Стабилността на CF е свързана с електростатични, а тази на NBF със стерични сили на отблъскване. Електростатичната стабилизация на филмите от разтвори с ниска йонна сила е потвърдена с $P_{eff}(h)$ изотермата им, показано е, че тя се определя основно от P_{el} . Нестабилността на филмите с незапълнени повърхности от смес $C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 = 50:1$ доказва влиянието на $C_{12}E_0$, като антипенител.

2. Експериментално определяне на коефициента на изтъняване α от зависимостта "ln h vs. t". Той е използван, като количествен критерий за скоростта на изтъняване. Анализът за зависимостта му от

филмовия радиус и състава на разтвора (природа, концентрация и молното съотношение на ПАВ, йонна сила) показва, че:

2.1. Скоростта на изтъняване намалява с увеличаване на филмови радиус и $\alpha(r_f)$ зависимостта се подчинява на уравнението на MTR;

2.2. Стойността на α за филмите от индивидуалните нейонни ПАВ и техните смеси не зависи съществено от йонната сила;

2.3. α съществено намалява с увеличаване на концентрацията на ПАВ до 0.5 СМС. Това е свързано с промяна на повърхностното напрежение. Според уравненията на Reynolds и MTR съотношението α_i/α_j е правопрпорционално на σ_i/σ_j . Намерено е, че за 70% от филмите с нейонни ПАВ и смесите има корелацията между съотношенията σ_i/σ_j и α_i/α_j под 10% разлика.

За малките филми (с радиус до 0.05 mm) от разтвори на нейонни ПАВ, с ниска сърфактантна концентрация и висока йонна сила, е намерено ускорено изтъняване, което според оценките ни за V/V_{Re} (по модела на Радоев) не се дължи само на обемната дифузия и повърхностната подвижност на използваните от нас ПАВ. Ускореното изтъняване е потвърдено и чрез сравнение на експерименталните $h(t)$ зависимости с теоретично получените по уравнението за скоростта на изтъняване на ТТФ на Reynolds. Предположено е, че то е свързано с възникването на допълнителна сила на привличане Π_1 , оценена от $\Pi(h)$ изотермата, получена чрез динамичния метод и експерименталните криви на филмовото изтъняване. Намерено е, че стойността на константата K_1 , изчислена от Π_1 , за филмите от индивидуалните и смесените разтвори е по-голяма от Хамакерова константа. Стойността на K_1 намалява за филмите според неравенството: $K_1C_{12}E_6 > K_1C_{12}G_2 > K_1C_{12}G_2 + C_{12}E_6$;

Забавеното изтъняване на филмите от $C_{12}TAB$ и сместа $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 1:50$ в сравнение с предвиденото по Reynolds (малки филми) или по MTR (големи филми) е свързано с възникването на „потенциал на течение”, поради динамика в ДЕС.

За големи филми от нейонни ПАВ е намерена добра корелацията между експерименталните $h(t)$ зависимости и фитовите, с уравнението на MTR. С това е потвърдена необходимостта от отчитане на нехомогенността във филмовата дебелина.

2.4. Анализът за влиянието на типа на ПАВ и молното съотношение между компонентите в смесения разтвор върху скоростта на изтъняване, показва че:

- скоростта на изтъняване на филмите от смес $C_{12}G_2$: $C_{12}E_0 = 50:1$ е най-висока, в сравнение със скоростта, получена за филмите от другите смеси със същото молно съотношение. Това е свързано с ниската еластичност на смесения адсорбционен слой от $C_{12}G_2$ и $C_{12}E_0$ (26 mN/m);

- скоростите на изтъняване на филмите от смеси с молно съотношение 50:1 корелират с тези на филмите от $C_{12}G_2$, независимо от тоталната концентрация на ПАВ, типа на добавката и йонната сила;

- скоростта на изтъняване на филмите от смесени разтвори на $C_{12}G_2$ с $C_{12}TAB$ зависи съществено от молното съотношение на компонентите в сместа чрез състава на адсорбционния слой: (i) повишената скорост на изтъняване на филмите от смес $C_{12}G_2$: $C_{12}TAB = 1:1$ при висока йонна сила е свързана с намалената кохерентност в слоя, т.к. поради ниската молна част на $C_{12}TAB$ (17%) в адсорбционния слой и слабото взаимодействие между $C_{12}G_2$ и $C_{12}TAB$ в него се образуват нееднородни повърхностни участъци с различна способност към нагъване; (ii) повишаването на

количеството на $C_{12}TAB$ в сместа (1:50) увеличава кохерентността в адсорбционния слой и води до забавено изтъняване;

- скоростта на изтъняване на филмите от смесите с молно съотношение 1:1, зависи от влиянието на доминиращото вещество в адсорбционния слой; за смес $C_{12}G_2 + C_{12}E_6$ тя се определя от $C_{12}E_6$, докато за смес $C_{12}G_2 + C_{12}TAB$ – и от двата компонента.

3. Критична дебелина на скъсване на нестабилните филми и критична дебелина на прехода от CF в CBF или в NBF. Определена е в областта на зараждане на критичното състояние и в няколко други най-тънки места във филма, чрез една актуализирана процедура. Анализът на промяната на критичната дебелина от филмовия радиус, повърхностното напрежение, йонната сила, вида на ПАВ, тоталната концентрация и молното съотношение на смесите показва, че:

3.1. h_{cr} нараства с нарастване на филмовия радиус, независимо от състава на разтворите. Експериментално получените зависимости $h_{cr}(r_f)$ при ниска йонна сила са в добра корелация с уравнението на Манев-Цеков-Радоев;

3.2. за стойностите на h_{cr} за филми от индивидуалните сърфактантни разтвори (1СМС и $I = 0.1M$) е намерен следния ред $h_{cr} C_{12}TAB > h_{cr} C_{12}E_6 > h_{cr} C_{12}G_2$.

3.3. h_{cr} на филмите от смесите на $C_{12}G_2$ с $C_{12}E_6$ с различно молно съотношение са близки, но те са по-ниски от тези на филмите от индивидуалното $C_{12}G_2$.

3.3. При ниската йонна сила типа на ПАВ оказва влияние върху h_{cr} на филма. С нарастване на тоталната концентрация h_{cr} на филмите от сместа с $C_{12}E_0$ нараства, докато h_{cr} на филмите от сместа с $C_{12}TAB$ намалява.

3.4. При висока йонна сила количеството на нейонното ПАВ в сместа не повлиява съществено h_{cr} , докато количеството на йонния сърфактант я повлиява по два различни начина според молното му съдържание в нея: (i) в сместа с молно съотношение 50:1 $C_{12}TAB$ изпълнява ролята на добавка и подпомага $C_{12}G_2$ в компенсацията на отрицателния повърхностен заряд; (ii) в сместа с молно съотношение 1:1 $C_{12}TAB$ има определяща роля за заряда и презарежда филмовите фазови граници.

4. Измерените критичните дебелини са съпоставени с изчислените чрез три подхода: (i) на $Vrij$; (ii) уравнението на Радоев–Шелудко–Манев и (iii) уравнението на Coons. В два от тях за скоростта на изтъняване е използван експериментално определения коефициент на изтъняване α . Изчислените h_{cr} за филми с незапълнени повърхности от разтвори с висока йонна сила са коригирани чрез внасяне на допълнителната константа K_1 към Хамакеровата. Намерено е, че:

4.1. Най-добра корелация е намерена между измерените и изчислените h_{cr} , чрез подхода на RShM+ α и Coons + MTR, за филми от разтвори на $C_{12}G_2$ и смесите му с $C_{12}E_0$ и $C_{12}E_6$, при ниска йонна сила.

4.2. Добра корелация е намерена между измерените и изчислени h_{cr} , чрез подходите на RShM+ α и Coons + MTR, за филми с незапълнени (след поправка с K_1) и запълнени (без поправка) повърхности на $C_{12}G_2$ и смесите му с $C_{12}E_6$, при висока йонна сила.

4.3. Измерените h_{cr} на филмите от сместа с доминираща концентрация на $C_{12}TAB$ в нея са по-високи от изчислените.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИЯТА:

Процедурата за експериментално определяне на скоростта на изтъняване и критичната дебелина на пенен филм по микроинтерферометричния метод е модернизирана и допълнена с видео регистрация на филмовата еволюция за постигане на: (i) прецизен избор на участъците от филма за измерване на филмовата дебелина като функция от времето; (ii) точно оценяване на филмовия радиус; (iii) точно установяване на времето до критичното и равновесно състояние; (iv) измерване на критичната дебелина в участъците, за които е оценено изтъняването на филма.

С разработената процедура са получени систематични данни за филмовата дебелина като функция от времето $h(t)$ за пенни филми, стабилизирани от смеси на нейонни и йонни ПАВ, при различни експериментални условия: вариране на филмовия радиус, ниска и висока тотална концентрация на ПАВ; ниска и висока йонна сила и различно молно съотношение между компонентите в сместа. Въз основа на експерименталните $h(t)$ данни за всички филми при идентични експериментални условия са получени данни за експерименталната скорост на изтъняване, критичната дебелина и времето на живот.

Анализът на експериментално получените данни, чрез различните подходи на определяне скоростта на изтъняване (Reynolds, Манев-Цеков-Радоев и потенциал на течение) показва, че за малките филми от смеси на нейонни ПАВ със запълнени повърхности е валидно уравнението на Reynolds; за големите – уравнението на Манев-Цеков-Радоев, а за филми с доминиращо участие на йонно ПАВ – моделът, включващ и потенциала на течение. Сравнението на стойностите на измерените и изчислените критични дебелини при различни подходи (Vrij, Радоев-Шелудко-Манев и Coops) показва, че уравнението на Радоев-Шелудко-Манев, в комбинация с експериментално измерените стойности в скоростта на изтъняване, е най-подходящо за определяне на критичната дебелина на филми от смесени разтвори.

Предложен е подход за корекция на изчислените критични дебелини на филмите, получени от разтвори на нейонни ПАВ с ниска сърфактантна концентрация и висока йонна сила чрез въвеждането на допълнителна (към Хамакеровата) константа K_1 , оценена от сумарното разклинящо налягане (Π_{eff}).

Списък на публикациите по дисертацията:

1. Ангарска, Ж., Иванова, Д., Щубенраух К. „Гибсова еластичност на адсорбционни слоеве от смесени разтвори на n-додецил-b-D-малтозид с додеканол”, *Annual of Shumen University*, vol. XX B2 (2010) 118-132.2010, pp 118-132.
2. Angarska, J., Ivanova, D., Hristova N. „Experimental data for the velocity of thinning and critical thickness of foam films stabilized by hexaethyleneglycol monododecyl ether” *Annual of Shumen University*, vol. XXII B1, 2013, p. 37-51.
3. Ivanova, D., Angarska, J., Manev E. „Disjoining pressure isotherms obtained by the dynamic method for foam films stabilized by non-ionic surfactants. *Annual of Shumen University*” vol. XXII B1, 2013, p.52-61.
4. Ivanova, D., Angarska, Zh., Karakashev, S., E. Manev „Drainage of foam films stabilized by n-dodecyl-b-D-maltoside or dodecyl trimethylammonium bromide and their mixtures” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 382 (2011) 93–101.
5. Ivanova D., Angarska J. „Drainage and critical thickness of foam films stabilized by n-dodecyl-b-D-maltoside”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 438 (2013) 93– 103.
6. Angarska, J., Ivanova, D., Manev E.,"Drainage of foam films stabilized by nonionic, ionic surfactants and their mixtures", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 481 (2015) 87–99.
7. Ivanova, D., Angarska, J., Manev, E., Tachev K., “Critical thickness of foam films stabilized by nonionic or ionic surfactants and their mixtures” *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.023>

Цитирания

❖ Ivanova, D.S., Angarska, J.K. *Drainage and critical thickness of foam films stabilized by n-dodecyl-b-D-maltoside*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* volume 438, issue, year 2013, pp. 93 – 103.

Цитирана в:

1. Wang, L. “Modeling of bubble coalescence in saline water in the presence of flotation frothers ” *International Journal of Mineral Processing*, volume 134, issue , year 2015, pp. 41 – 49.

❖ Ivanova D.S., Angarska Z., Karakashev S.I., Manev E.D., *Drainage of foam films stabilized by n-dodecyl-beta-d-maltoside or dodecyl trimethylammonium bromide and their mixtures*, (2011) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 382 (1-3) , pp. 93-101.

Цитирана в:

1. Varga, I., Meszaros, R., Stubenrauch, C., Gilanyi, T. : Adsorption of sugar surfactants at the air/water interface. - *Journal of Colloid and Interface Science* 379 (1) , 2012 pp.78-83 (IF = 3.070)

Материалите по дисертацията са докладвани на следните конференции

1. Дилиана Иванова, Жана Ангарска, Козима Щубенраух, "Гибсова еластичност на адсорбционни слоеве от смесени разтвори на n-додецил- β -D-малтозид с додеканол" – VIII National Conference with International Participation "Natural Sciences 2009", Varna, 2-3, October 2009 - постер.

2. D. Ivanova, Zh. Angarska, S. Karakashev, E. Manev "Drainage of foam films stabilized by an ionic- or a non-ionic surfactant and their mixture" – 8th Conference of the Eufoam Series (EUFOAM 2010) Borovets, Bulgaria, 13-16 July 2010- постер.

3. Д. Иванова, Ж. Ангарска, S. Karakashev, E. Manev "Изтъняване на пенни филми стабилизирани с йонни или нейонни повърхносно-активни вещества и техни смеси" – IX National Conference with International Participation "Natural Sciences 2010", Varna, 2-3 October, 2010 – устен доклад.

4. Д. Иванова, Ж. Ангарска и Е. Манев, „Определяне на критичната дебелина на тънък течен филм от видеозапис на неговото изтъняване" Национална конференция с международно участие „40 години Шуменски университет 1971-2011", Шумен, 13-14 септември, 2011– устен доклад.

5. Dilyana Ivanova, Jana Angarska „Experimental and theoretical data for the critical thickness of foam films stabilized by n- dodecyl- β -d- maltoside“, Eufoam 2012, Lisbon, Portugal, 8-11 July, 2012- постер.

6. Dilyana Ivanova, Jana Angarska „Dinamic determination of the disjoining pressure in foam films stabilized by n-dodecyl- β -d-maltoside“, Annual of Shumen university, X National Conference with International Participation "Natural sciences" Shumen University, Varna, 28-30 September, 2012– устен доклад.

7. Dilyana Ivanova, Nataliya Hristova, Jana Angarska, „Experimental and theoretical data for the critical thickness of foam films stabilized by hexaethylene glycol monododecyl ether“ X National Conference with International Participation "Natural sciences", Shumen University, Varna, 28-30 September, 2012– устен доклад.

8. Dilyana Ivanova, Jana Angarska, Emil Manev, "Critical thickness of foam films stabilized by nonionic, ionic surfactants and their mixtures", EUFOAM 2014, July 7- 10, Thessaloniki, (Greece) 2014- постер.

9. Dilyana Ivanova, Jana Angarska, Emil Manev, "Critical thickness of foam films stabilized by nonionic surfactants and their mixtures", Дванадесета Национална конференция с международно участие "Природни науки 2014" (NCNS2014), Шуменски университет , September 26-28, Варна, 2014– устен доклад.

10. Д. Иванова, Ж. Ангарска и Е. Манев, „Изтъняване на пенни филми от смесени разтвори на нейонни и йонни повърхностно-активни вещества", IV Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, БАН „Институт по Физикохимия" (София), 15-17 април 2015– устен доклад.

11. Dilyana Ivanova, Jana Angarska, Emil Manev, „Critical thickness of foam films stabilized by n-dodecyl- β -D-maltoside mixtures with nonionic or ionic surfactants ", Colloids and Interfaces Sciences for a Brighter Future, Elsevier, 21-24 юни 2015, Амстердам, Холандия- постер.