

На правах рукописи

АЛЕЙНЕР Георгий Сергеевич

**ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛЛ И
ПЛОСКИХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ИОННЫХ ПАВ**

Специальность 02.00.11 – коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель: **Усьяров Олег Георгиевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Пак Вячеслав Николаевич**
доктор химических наук, профессор, зав. кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена».

Ванин Александр Александрович
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.**

Защита состоится « » 20 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет» по адресу: 199004, г. Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет» по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан « » 20 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.232.40
к.х.н., доцент

Н.Г. Суходолов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных областях промышленности. Это – моющие средства, флотореагенты, стабилизаторы эмульсий и пен, диспергаторы минералов, антистатики, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и т.д. Такое широкое их использование обусловлено способностью ПАВ уже при низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы, а также модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства. Разработка оптимальных условий использования ПАВ возможна только при знании физико-химических основ их действия.

Способность ПАВ адсорбироваться на межфазных границах и образование молекулами ПАВ в растворе агрегатов (мицелл) являются их отличительными, фундаментальными свойствами. Исследование адсорбционных слоев на межфазных границах и поверхностных характеристик мицелл ПАВ являются актуальными и востребованными.

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в проведении исследований двойных электрических слоев (ДЭС), существующих вблизи поверхностей раздела водный раствор ионного ПАВ - масло (воздух) и мицелла того же ионного ПАВ - межмицеллярный раствор.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка модели ДЭС, возникающего в растворах ионных ПАВ на границе двух жидких фаз (жидкость-воздух), в рамках представлений Гуи-Чэпмена-Штерна. Нахождение на основе разработанной модели электроповерхностных свойств плоских адсорбционных слоев.

2. Разработка модели ДЭС, окружающего мицеллы, в рамках рассмотрения последних, как нанодисперсных систем. Учет вклада поверхностной проводимости мицелл, в том числе за счет ионов плотной части ДЭС, в электропроводность мицеллярного раствора. Определение на основе разработанной модели электроповерхностных свойств мицелл.

3. Сравнительный анализ электроповерхностных характеристик, для двойных слоев, возникающих в окрестности мицелл додецилсульфата натрия (ДСН) и

у границ раздела водный раствор ДСН - воздух и водный раствор ДСН - *n*-гептадекан.

Научная новизна

Получены уравнения для расчета адсорбции коионов и противоионов в диффузной части плоского ДЭС, характеризуемой потенциалом слоя Штерна, в присутствии фонового электролита. В рамках теории Гуи-Чепмэна-Штерна предложена система уравнений для нахождения характеристик ДЭС, который образуется в растворе ионного ПАВ, содержащем фоновый электролит, на границе с воздухом и маслом. Разработана модель, описывающая электропроводность мицеллярного раствора, основанная на рассмотрении мицелл как нанодисперсных частиц. В ее рамках получено выражение для концентрационной зависимости электропроводности, содержащее, в том числе, учет влияния поверхностной проводимости мицелл. В рамках разработанной модели электропроводности мицеллярных растворов получено выражение для зависимости потенциала диффузной части ДЭС мицелл от брутто-концентрации ионного ПАВ.

Научно-практическая значимость

Практическая значимость заключается в том, что разработанные модельные представления о ДЭС позволяют на основании экспериментальной информации, относящейся к изотермам поверхностного натяжения и электропроводности мицеллярных растворов, оценить электроповерхностные характеристики плоских адсорбционных слоев и мицелл любых ионных ПАВ.

Кроме того, в рамках предложенной модели электропроводности мицеллярных растворов, учитывающей вклад поверхностной проводимости мицелл, в общем случае возможно рассмотрение любых дисперсных систем, что открывает широкие возможности для оценки поверхностной проводимости различных нанодисперсных частиц на основе экспериментальной информации, относящейся к электропроводности дисперсных систем.

Это определяет перспективность применения разработанных подходов для изучения физико-химических свойств поверхностей и разработки оптимальных условий использования ионных ПАВ.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в виде докладов на научной сессии «Экологические проблемы производства и применения поверхностно-

активных веществ» (Москва, 2007) и на «III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике» (Москва, 2008).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых отечественных изданиях из списка ВАК и тезисы 2-х докладов.

Положения, выносимые на защиту

1. Уравнения для расчета адсорбции коионов и противоионов в диффузной части плоского ДЭС, в присутствии фонового электролита.

2. Система уравнений для нахождения характеристик ДЭС, образующегося в растворе ионного ПАВ, содержащем фоновый электролит, на границе двух жидких фаз.

3. Модель, описывающая электропроводность мицеллярного раствора, основанная на рассмотрении мицелл как нанодисперсных частиц.

4. Выражение для концентрационной зависимости электропроводности, содержащее учет влияния поверхностной проводимости мицелл.

5. Метод определения удельной поверхностной проводимости мицелл на основании экспериментальных данных, относящихся к электропроводности водных мицеллярных растворов.

6. Результаты расчетов, показывающие что вклад связанных ионов плотной части ДЭС в удельную поверхностную проводимость мицелл является значительным.

7. Выражение для концентрационной зависимости потенциала диффузной части ДЭС мицелл.

8. Сравнительный анализ концентрационных зависимостей электростатических потенциалов ДЭС, возникающих в окрестности мицеллы и вблизи границы раздела водный раствор ПАВ - воздух и водный раствор ПАВ - масло.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа объемом 106 страниц состоит из введения, 4-х глав, заключения, выводов, списка использованных источников и приложения. В диссертации приведены 27 рисунков и 11 таблиц, 9 из которых в приложении. Список литературы включает 130 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении кратко изложена актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость исследования.

Глава 1

В первой главе приведен аналитический обзор работ, выполненных по тематике диссертации. В литературном обзоре обсуждаются: 1) Поверхностные избытки; 2) Двойной электрический слой; 3) Связь поверхностных избытков со структурой ДЭС; 4) Электрокинетический потенциал; 5) Электропроводность растворов сильных электролитов; 6) Электропроводность дисперсных систем; 7) Электропроводность мицеллярных растворов; 8) Поверхностная проводимость в дисперсных системах.

Результатом аналитического обзора является постановка и обоснование основных задач исследования.

Глава 2

Во второй главе обсуждаются используемые в работе реагенты, приборы и их калибровка, методы исследования объектов. В качестве объекта исследования был выбран ДСН, как наиболее распространенный представитель анионных ПАВ.

Принимая во внимания все плюсы и минусы различных способов, был выбран метод очистки ДСН путем перекристаллизации из этилового спирта, как самый приемлемый в данных условиях. Этот метод обеспечивает достаточную чистоту, и с одной стороны, удовлетворительный выход, а с другой, – минимальные сложность аппаратуры и время очистки.

Метод отражения луча от мениска. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов тройной системы ДСН – NaCl – H₂O, исследовали на установке для измерения поверхностного натяжения по отражению луча от мениска. В основе метода лежит зависимость между поверхностным натяжением σ и углом α , образованным касательной к мениску у плоской стенки и отрицательным направлением к оси абсцисс. Измерения имели относительный характер, т.е. константы, зависящие от конструкции установки, определяли из калибровочных опытов по эталонным жидкостям.

Метод наибольшего давления газовых пузырьков. Использованный метод измерения поверхностного натяжения заключается в измерении давления, требуемого для образования пузырька или капли на приборе Ребиндера. Измеряли разность уровней в момент проскакивания пузырьков по манометру, наполненному толуолом. Вначале определяли значение для дважды перегнанной с KMnO_4 дистиллированной воды, затем значение для исследуемого раствора.

Потенциометрия. Для изучения средней активности ионов применяли метод потенциометрии. Разницу потенциалов между электродами измеряли с помощью ионометрического преобразователя «Аквилон И-500». В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВ1–1МЗ.1. Рабочим электродом являлся натрий-селективный электрод. Калибровку проводили по стандартному раствору соответствующего хлорида. Степень связывания противоионов мицеллами ионных ПАВ находили на основе данных по углам наклона концентрационных зависимостей средней активности в мицеллярной области.

Кондуктометрия. Измерения электрической проводимости проводили при термостатировании растворов, для нивелирования сильной зависимости от температуры. Измерения выполняли с использованием стеклянной ячейки с платиновыми электродами и универсального измерителя Е7-11" (погрешность прибора 2-3%). Усредненное по результатам параллельных измерений значение постоянной ячейки – $37,5 \pm 0,2 \text{ м}^{-1}$.

Глава 3

В третьей главе рассмотрены вопросы строения ДЭС на границах раствор ионного ПАВ - воздух, раствор ионного ПАВ - масло.

Адсорбция ионов в диффузной части ДЭС. Рассмотрена граница между раствором ионного ПАВ (фаза α) и воздухом или маслом (фаза β) в присутствии фонового электролита, один из ионов которого является одноименным с противоионом (Рисунок 1). Заряженные группы поверхностно- активных ионов при адсорбции образуют внешнюю обкладку плоского слоя Гельмгольца, которая расположена непосредственно вблизи границы раствора с воздухом (маслом). При этом гидрофобные радикалы обращены в газовую (масляную) фазу, а полярные группы погружены в жидкость. Они определяют электростатический потенциал поверхности ψ_0 . Вследствие электростатического и специфического взаимодействий

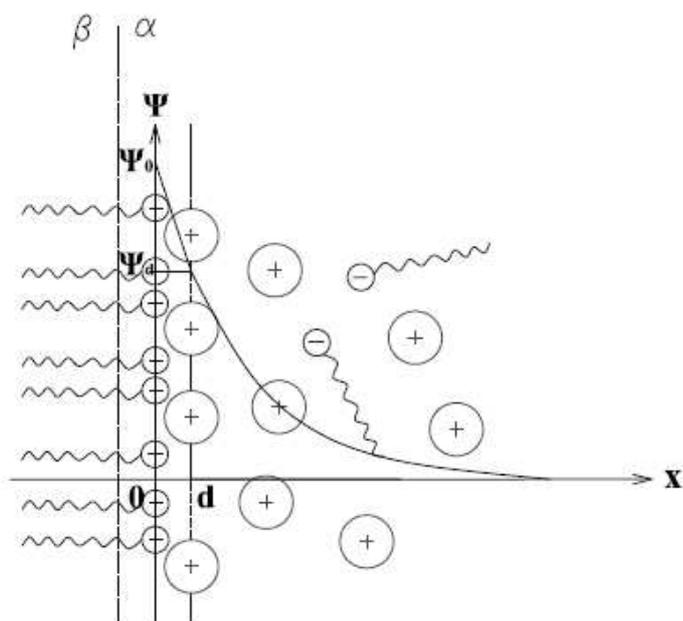


Рисунок 1 – Схема к расчету поверхностных избытков и адсорбции ионов в ДЭС

непосредственно вблизи заряженных головных групп располагаются противоions, частично компенсирующие их заряд и образующие внутреннюю обкладку плоского ДЭС – слой Штерна. Он характеризуется потенциалом ψ_d и находится на расстоянии d от наружной обкладки слоя Гельмгольца. Другая часть противоions, а также коions локализованы в диффузной части ДЭС.

Очевидно, суммарный заряд, отнесенный к единице площади разделяющей поверхности, равен нулю, т.е. рассматриваемый поверхностный слой является электронейтральным. Таким образом, поверхностный избыток противоions (поверхностно-активных ионов) складывается из их избытка в плотной части ДЭС и из избытка (дефицита) – в диффузной части.

Получено уравнения для расчета адсорбции коions и противоions в диффузной части плоского ДЭС, в присутствии фонового электролита для случая произвольных потенциалов:

$$\Gamma_{\pm}^d = \frac{4c_{\pm}}{\kappa} \exp\left(\mp \frac{\Phi_d}{4}\right) \text{sh}\left(\mp \frac{\Phi_d}{4}\right), \quad (1)$$

где $\Phi_d(x)$ – безразмерный электростатический потенциал как функция расстояния x ;
 κ – параметр Дебая.

Проведена оценка максимально возможного вклада значений Γ_{-}^d в поверхностные избытки поверхностно-активных ионов на примере водных растворов ДСН на границе с воздухом. Показано, что как противоионы, так и поверхностно-активные ионы, адсорбируются, в основном, в тонком поверхностном слое вблизи разделяющей поверхности, а существование диффузной части ДЭС оказывает слабое влияние на поверхностные избытки, рассчитываемые методом Гиббса.

Построение модели ДЭС плоских адсорбционных слоев ионных ПАВ. Для ДЭС, существующего в растворе ионного ПАВ на границе с воздухом (маслом), учитывая, что коионы фонового электролита являются поверхностно-инактивными и их адсорбцией в наружной обкладке плотной части ДЭС можно пренебречь, из условия электронейтральности получено выражение для степени связывания противоионов:

$$\beta = 1 + \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\theta\kappa}{e^2N_A\left(\Gamma_{2(4)} - \frac{4c_2}{\kappa}\exp\left[\frac{\Phi_d}{4}\right]sh\left[\frac{\Phi_d}{4}\right]\right)} sh\left(\frac{\Phi_d}{2}\right), \quad (2)$$

где $\Gamma_{2(4)}$ – адсорбция поверхностно-активных ионов на поверхности, эквимолекулярной относительно растворителя;

N_A – число Авогадро.

Из условия непрерывности электростатической индукции в плотной и в диффузной частях ДЭС получено уравнение для безразмерного поверхностного потенциала:

$$\Phi_0 = \Phi_d - \frac{de^2N_A}{\varepsilon_s\varepsilon_0\theta}\left(\Gamma_{2(4)} - \frac{4c_2}{\kappa}\exp\left[\frac{\Phi_d}{4}\right]sh\left[\frac{\Phi_d}{4}\right]\right), \quad (3)$$

где ε_s – диэлектрическая проницаемость растворителя в плотной части ДЭС.

Уравнение для безразмерного потенциала специфической адсорбции противоионов в плотной части ДЭС получено на основе изотермы Штерна:

$$\tilde{\Phi} = -\Phi_d - \ln\frac{\beta}{\nu_0c_1(1-\beta)}, \quad (4)$$

где ν_0 – мольный объем растворителя.

Система уравнений (2), (3) и (4) помимо известных постоянных и параметров модели ДЭС (d и ε_s) содержит пять неизвестных функций, определяемых концентрациями ПАВ и фонового электролита: $\Gamma_{2(4)}$, Φ_0 , Φ_d , $\tilde{\Phi}$ и β . Рассмотрена проблема их экспериментального определения.

Расчет поверхностных избытков. Использован метод, разработанный и предложенный А.И. Русановым, позволяющий найти адсорбции ионных компонент на основании изотерм поверхностного натяжения σ , полученных при варьируемых концентрациях ПАВ и фонового электролита в растворе.

Метод нахождения относительных адсорбций $\Gamma_{1(4)}$ и $\Gamma_{2(4)}$ для противоионов и поверхностно-активных ионов заключается в решении системы из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\left(\frac{d\lambda}{dc_1}\right)_{c_2} = \left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_1 - c_2} - \frac{A'}{\sqrt{c_1}}\right) \Gamma_{1(4)} - \frac{1}{c_1 - c_2} \Gamma_{2(4)}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\lambda}{dc_2}\right)_{c_1} = -\frac{1}{c_1 - c_2} \Gamma_{1(4)} + \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1 - c_2}\right) \Gamma_{2(4)},$$

где $\lambda = -\frac{\sigma}{RT}$.

Нахождение поверхностных избытков всех ионов, находящихся в растворе является недостаточным для оценки характеристик плоского ДЭС на границе раствора ионного ПАВ с воздухом на основе системы уравнений (2), (3) и (4). Для этого необходима дополнительная информация, относящаяся, по крайней мере, к одной из зависимостей, характеризующих влияние концентрации ПАВ и фонового электролита на степень связывания противоионов β , а также на потенциалы Φ_0 , Φ_d и $\tilde{\Phi}$. Наиболее перспективным путем решения данной проблемы является оценка значений Φ_d на основании измерений электрокинетических потенциалов ζ .

Расчеты характеристик ДЭС с использованием разработанной модели. Идентификацию параметров предложенной модели ДЭС проводили на примере растворов ДСН с концентрацией, варьируемой в интервале 0,001 ÷ 0,012 М. При расчетах полагали $\varepsilon_s = 40$ и $d = 0,16$ нм.

Полученные зависимости относительной адсорбции додецилсульфат-ионов и степени связывания противоионов от брутто-концентрации ДСН для границы водный раствор ДСН - воздух и водный раствор ДСН - *n*-гептадекан представлены на Рисунке 2 и 3 соответственно.

Отмечено два обстоятельства. Во-первых, степень связывания противоионов является очень большой. Она значительно превышает характерные для мицелл ДСН

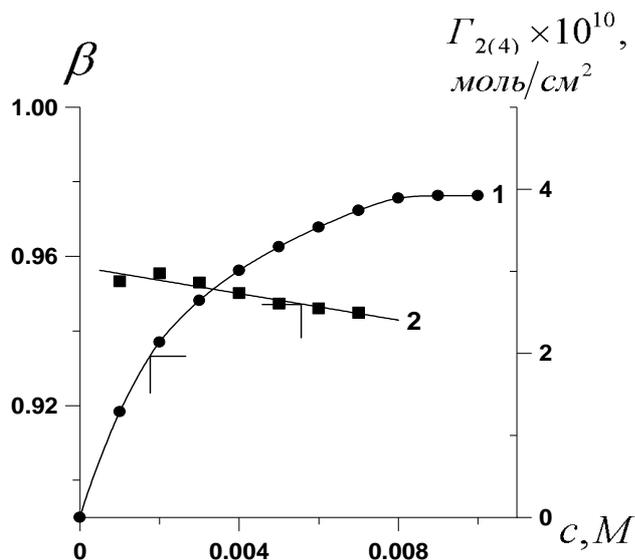


Рисунок 2 – Зависимости избытков поверхностно-активных ионов, рассчитанных методом Гиббса, и степени связывания противоионов, кривая 1 и 2 соответственно, от брутто-концентрации ДСН, для границы водный раствор ДСН - воздух

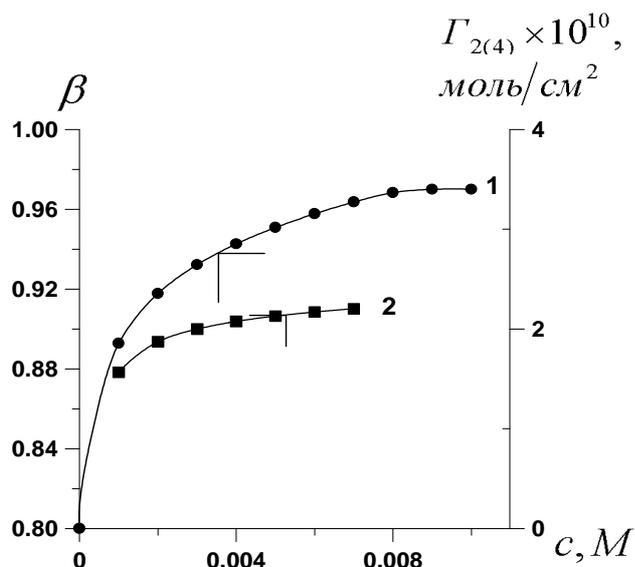


Рисунок 3 – Зависимости избытков поверхностно-активных ионов, рассчитанных методом Гиббса, и степени связывания противоионов, кривая 1 и 2 соответственно, от брутто-концентрации ДСН, для границы водный раствор ДСН - *n*-гептадекан

значения β , которые определяются различными методами. Во-вторых, несколько неожиданным является заметное уменьшение значений β (от 0,97 до 0,94) по мере увеличения концентрации ПАВ в растворе. Аналогичные закономерности обнаружены ранее при исследовании влияния фонового электролита на степень связывания противоионов в поверхностном слое цетилтриметиламмония бромида. Было установлено, что при повышении концентрации КВг в растворе наблюдался рост степени диссоциации. Причина подобных изменений не вполне понятна. Можно лишь предполагать, что по мере заполнения адсорбционного слоя усиливается латеральное электростатическое отталкивание противоионов, приводящее к их «выдавливанию» из слоя Штерна.

Рассчитанные зависимости потенциала поверхности Φ_0 , потенциала электростатического взаимодействия противоионов Φ_c в плотной части ДЭС, а также потенциала $\tilde{\Phi}$ их специфической адсорбции от концентрации ДСН для границы водный раствор ДСН - воздух и водный раствор ДСН - *n*-гептадекан приведены на Рисунках 4 и 5, соответственно.

Найденные значения Φ_0 , а также их зависимость от брутто-концентрации ДСН как по порядку величин, так и по закономерности их изменения близки к поверхностным электростатическим потенциалам, рассчитанным в для ДСН на основании изотерм адсорбции и данных по поверхностному натяжению.

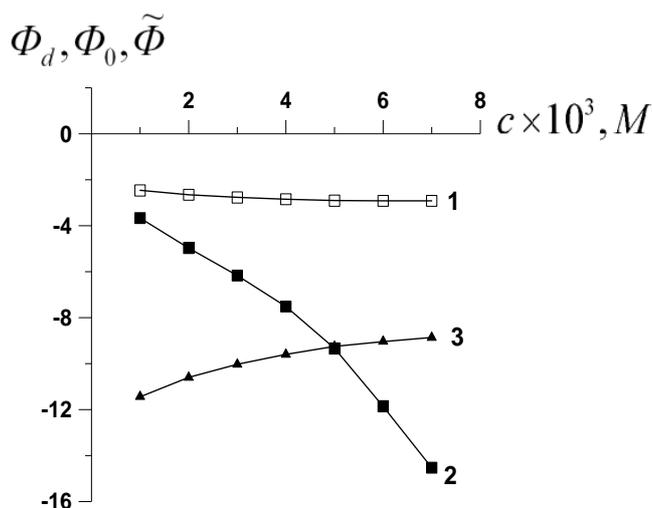


Рисунок 4 – Зависимости безразмерных потенциала диффузной части ДЭС, электростатического потенциала в плоскости адсорбции заряженных групп поверхностно-активных ионов и потенциала специфической адсорбции (кривые 1-3 соответственно) для границы водный раствор ДСН - воздух

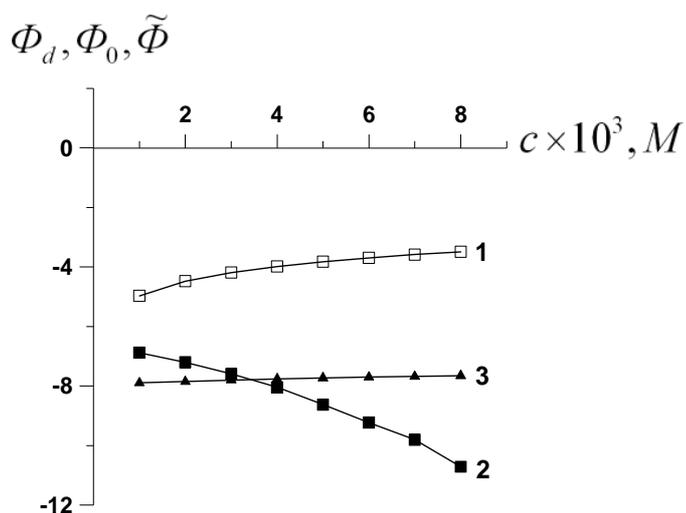


Рисунок 5 – Зависимости безразмерных потенциала диффузной части ДЭС, электростатического потенциала в плоскости адсорбции заряженных групп поверхностно-активных ионов и потенциала специфической адсорбции (кривые 1-3 соответственно) для границы водный раствор ДСН - *n*-гептадекан

Глава 4

В четвертой главе рассмотрены вопросы электропроводности мицеллярных растворов и строения ДЭС, существующего вблизи мицелл ионных ПАВ.

Модель электропроводности мицеллярных растворов ионных ПАВ.

Рассмотрено строение ДЭС мицелл ионных ПАВ. Поверхностно-активные ионы образуют ядро мицеллы. Его наружной поверхности, в которой локализованы заряженные группы, отвечает электростатический потенциал ψ_0 . Заряд ядра мицеллы компенсируется противоионами, формирующими плотную и диффузную части ДЭС. Электростатический потенциал на границе плотной части (слоя Штерна), соответствует ψ_d . Находящиеся в нем противоионы обнаруживают не только электростатическое, но и дисперсионное взаимодействие с ядром мицеллы. В пределах диффузной части ДЭС концентрация противоионов превышает их содержание вдали от мицеллы, что является основной причиной возникновения дополнительной поверхностной проводимости. Вместе с тем, при наложении внешнего электрического поля в движение, могут вовлекаться так же связанные противоионы.

Модель мицеллы представлена в виде некоторого сферического объема радиуса R_0 с однородной проводимостью K_m (Рисунок 6). В качестве главного условия считается, что эта частица оказывает на электропроводность системы точно такое же

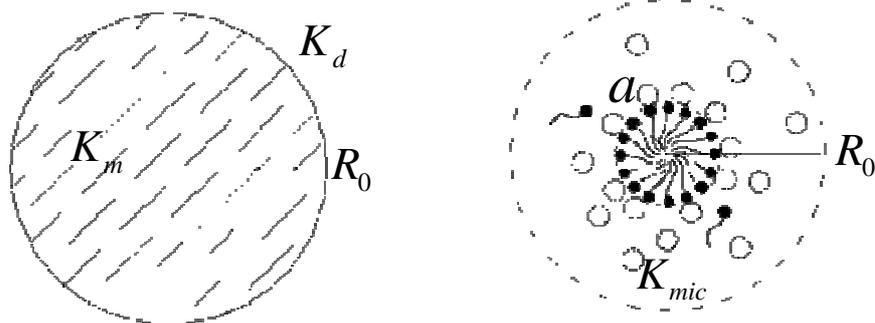


Рисунок 6 – Схема, характеризующая соотношение модели эффективной среды и реального мицеллярного раствора

влияние, как и мицелла. Очевидно, значения R_0 и K_m являются неизвестными, требующими определения. Можно лишь утверждать, что радиус R_0 превышает радиус непроводящего, углеводородного ядра мицеллы. Возможность подобного представления мицеллы в виде однородно проводящей частицы не зависит от механизма образования и свойств ДЭС и, в частности, от его толщины. Кроме того, условно принято, что размер мицелл, структура их ДЭС, числа агрегации мицеллообразующих ионов в мицеллах, а также электропроводность K_d межмицеллярного раствора вблизи ККМ не зависят от брутто-концентрации ПАВ.

Мицеллярный раствор рассмотрен в виде смеси «хорошо» и «плохо» проводящих, однородных, сферических частиц, моделирующих мицеллы и дисперсионную среду с объемными долями p и $(1-p)$, соответственно. Разность между значениями K_m и значениями K_d в этом случае будет представлять избыточную проводимость мицелл по сравнению с межмицеллярной средой, обусловленную поверхностной проводимостью мицелл K_{mic} .

Получено выражение для изменения проводимости K эффективной среды, вызываемое внесением в неё частиц сорта m или d с радиусом R_0 во внешнем электрическом поле:

$$\frac{K_m - K}{K_m + 2K} p + \frac{K_d - K}{K_d + 2K} (1 - p) = 0. \quad (6)$$

Из выражения (6) можно найти в явном виде зависимость относительной эффективной электропроводности $\tilde{K} = K/K_d$ рассматриваемой смеси «хорошо» и «плохо» проводящих частиц как функцию объемной доли p :

$$\tilde{K} = \frac{3p(\tilde{K}_m - 1) - (\tilde{K}_m - 2)}{4} + \frac{1}{4} \sqrt{[3p(\tilde{K}_m - 1) - (\tilde{K}_m - 2)]^2 + 8\tilde{K}_m}. \quad (7)$$

Соотношение $\tilde{K}_m = K_m/K_d$ здесь является параметром уравнения и определяет относительную проводимость «хорошо» проводящих частиц.

Полученное выражение было проанализировано, отмечен ряд моментов, связанных с его использованием. Во-первых, оно является справедливым для соотношений $0 < K_m/K_d < \infty$, поскольку подразделение на «хорошо» и «плохо» проводящие частицы является условным. Равенство $\tilde{K}_m = 0$ отвечает внесению непроводящих частиц в проводящую среду, а случай $\tilde{K}_m \rightarrow \infty$ соответствует наличию в диэлектрической среде «хорошо» проводящих частиц. В рамках принятой модели при сравнительно низкой концентрации дисперсной фазы, когда средние расстояния между проводящими частицами велики, а вероятность их соприкосновения мала, можно считать, что $\tilde{K}_m = const$.

Во-вторых, зависимость электропроводности дисперсной системы от объемной доли дисперсной фазы, не является строго прямолинейной. Перевод зависимости $\tilde{K}(p)$ к линеаризованной форме возможен только при выполнении условия $p \ll 1$. Линеаризованное выражение (7) можно записать в следующем виде:

$$\tilde{K} = 1 + 3 \frac{\tilde{K}_m - 1}{\tilde{K}_m + 2} p. \quad (8)$$

В-третьих, ширина диапазона объемных долей дисперсной фазы, на которых функции $\tilde{K}(p)$ с достаточной степенью точности можно аппроксимировать прямыми линиями, зависит от соотношения \tilde{K}_m . Было показано, что при относительно слабом отличии в проводимостях металлических и диэлектрических компонентов, линейность функции $\tilde{K}(p)$ наблюдается во всем диапазоне объемных долей $p < 0,25$.

Поверхностная проводимость и параметры ДЭС мицелл. Решение уравнения (8) при известной зависимости $\tilde{K}(c)$ позволяет оценить область изменения параметров \tilde{K}_m и R_0 , которые определяют влияние мицелл на электропроводность мицеллярных растворов ионных ПАВ. Данному уравнению удовлетворяют множество решений $0 < \tilde{K}_m < \infty$ и $7,6\text{нм} < R_0 < \infty$. Был проведен анализ уравнения и

обоснован выбор конкретных значений \tilde{K}_m и R_0 для оценки поверхностной проводимости.

Удельную поверхностную проводимость λ^S мицелл, определяли из отношения избыточной проводимости K_{mic} в сферическом объеме, ограниченным радиусом R_0 , к поверхности мицелл, имеющих радиус a :

$$\lambda^S = K_{mic} \cdot \frac{R_0^3}{3a^2}. \quad (9)$$

В качестве исходных данных для расчетов использовали экспериментальные зависимости $K(c)$, полученные для водных растворов ДСН. Обращает на себя внимание два обстоятельства. С одной стороны, величина λ^S заметно изменяется с ростом значений R_0 . Но, при величинах R_0 , лежащих в диапазоне $9,5 \div 13$ нм она обнаруживает постоянство. С другой стороны, важно отметить что диапазон значений R_0 , в котором постоянна поверхностная проводимость соответствует двум - трем толщинам диффузной части ДЭС. На этих расстояниях от поверхности ядра мицеллы концентрация противоионов становится близкой к объемной концентрации, и систему «ядро мицеллы – сфера ДЭС, радиуса $(R_0 - a)$ », можно считать электронейтральной. Для дальнейших расчетов принималось средние значения R_0 , равное 11 нм. Величина λ^S в данном диапазоне R_0 достигала значений $4,3 \times 10^{-8}$ См.

В общем случае удельная поверхностная проводимость мицеллы может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$\lambda^S = \lambda_s^S + \lambda_d^S. \quad (10)$$

Первый член в правой части характеризует удельную электропроводность плотной части, а второй – диффузной части ДЭС мицеллы. Удельная электропроводность связанных зарядов зависит от их подвижности, т.е. от коэффициента их самодиффузии D_1^S :

$$\lambda_s^S = \frac{D_1^S \beta e^2 n_1}{4\pi\theta a^2}. \quad (11)$$

Значение коэффициента самодиффузии связанных противоионов D_1^S может быть оценено также исходя из данных о времени релаксации для диэлектрических спектров

растворов ДСН: $\tau_2 \approx a^2/D_1^S \approx 3.8 \times 10^{-9}$ с. Значение β было получено на основании зависимости средней активности ДСН от брутто-концентрации.

Используя выражения (10) и (11) были найдены значения удельной поверхностной проводимости плотной и диффузной частей ДЭС (Таблица 1). Согласно полученным данным, вклад связанных ионов плотной части ДЭС в удельную поверхностную проводимость мицелл λ^S составляет не менее 20%, т.е. является весьма существенным.

Таблица 1 – Эффективный радиус, удельная поверхностная проводимость мицелл ДСН, удельная поверхностная проводимость плотной и диффузной частей ДЭС.

$R_0 \times 10^7, \text{ см}$	$\lambda^S \times 10^8, \text{ См}$	$\lambda_S^S \times 10^8, \text{ См}$	$\lambda_d^S \times 10^8, \text{ См}$
9,5÷13,0	4,31	0,73	3,58

Из отношения поверхностной проводимости мицелл K_{mic} и проводимости межмицеллярной среды K_d , определяющего коэффициент релаксации поляризации ДЭС, получена зависимость безразмерного потенциала диффузной части ДЭС мицелл Φ_d от брутто-концентрации ПАВ.

$$\Phi_d = -2 \ln \left[\frac{3\kappa a^3 \lambda_d^S}{K_d R_0^3} + 1 \right], \quad (12)$$

где $\lambda_d^S = \lambda_d^S(c)$; $\kappa = \kappa(c)$.

Выражение (12) дополняет ранее полученные уравнения:

$$\Phi_0 = \Phi_d - \frac{e^2 n_1 d}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_s \theta (a + d)^2}, \quad (13)$$

$$\tilde{\Phi} = -\Phi_d - \ln \frac{\beta}{\nu_0 c_1 (1 - \beta)}. \quad (14)$$

Вместе они составляют замкнутую систему уравнений, полностью определяющую структуру ДЭС мицелл, содержащую три неизвестных зависимости $\Phi_d(c)$, $\Phi_0(c)$, $\tilde{\Phi}(c)$, а также ряд экспериментально определяемых параметров. Полученная система

уравнений была решена (Рисунок 7), с использованием экспериментальных зависимостей $K(c)$ и рассчитанных на основе модели значений R_0 и λ^S .

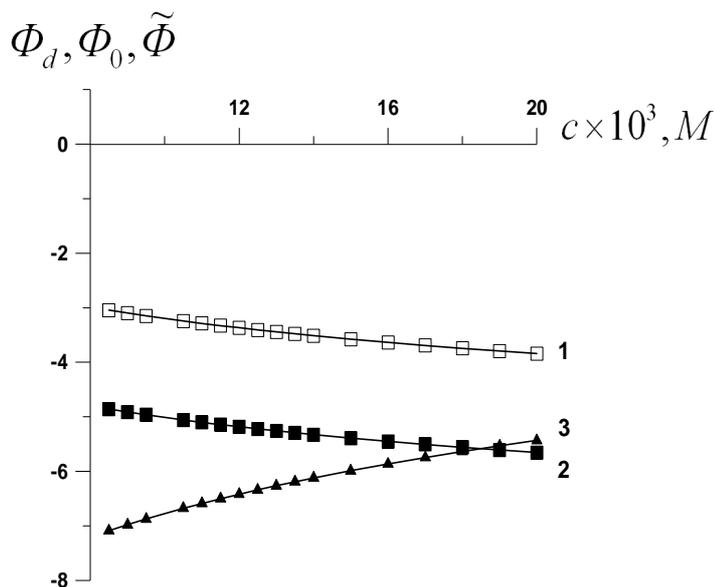


Рисунок 7 – Зависимости безразмерных потенциала диффузной части ДЭС, потенциала поверхности мицелл и потенциала специфической адсорбции (кривые 1 - 3 соответственно), рассчитанные на основании экспериментальных зависимостей $K(c)$

Заключение

Сравнение найденных параметров ДЭС открывает возможности для оценки влияния размеров частиц на их поверхностные свойства, так как рассматриваемые в настоящей работе системы (граница раздела раствор ДСН - воздух, раствор ДСН - *n*-гептадекан, мицеллы ДСН) обладают различными размерными характеристиками дисперсной фазы. Для первых двух систем можно говорить о возникновении плоского ДЭС, для которого $ka \gg 1$, а для третьей – ДЭС имеет сильно выраженную кривизну и $ka \leq 1$. Следует, кроме того отметить, что площадь, занимаемая одной полярной группой поверхностно-активного иона в адсорбционных слоях ионных ПАВ гораздо меньше, чем площадь, приходящаяся на одну полярную группу на поверхности мицеллы.

Как следует из представленных данных (Таблица 2), степень связывания противоионов β для плоских адсорбционных слоев достигает весьма высоких значений – 0,95, по сравнению с величинами для мицелл – 0,8. Это говорит о том, что

Таблица 2 – Сравнительные характеристики электроповерхностных свойств изученных систем.

Дисперсная фаза	β	Φ_d	Φ_0	$\tilde{\Phi}$
воздух	0,95	-2,5 ÷ -2,9	-3,6 ÷ -14,5	-11,4 ÷ -8,9
<i>n</i> -гептадекан	0,91	-5,0 ÷ -3,5	-6,9 ÷ -10,7	-7,9 ÷ -7,6
мицеллы ДСН	0,80	-3,0 ÷ -3,8	-4,9 ÷ -5,6	-7,0 ÷ -5,4

преобладающая часть противоионов в плоских адсорбционных слоях располагается вблизи разделяющей поверхности. При этом вследствие электростатического и специфического взаимодействий они находятся в координации с поверхностно-активными ионами, образуя ионные пары, т.е. молекулы ПАВ в поверхностном слое.

Полученные значения электростатических поверхностных потенциалов характеризуют два различных типа образования ДЭС. В случае плоских адсорбционных слоев наблюдается резкий рост потенциала поверхности по мере роста концентрации ПАВ, с выходом на плато – происходит активная адсорбция ионов ПАВ на поверхности, вплоть до насыщения. При этом поверхностные потенциалы достигают по абсолютной величине 360 мВ. В случае мицелл соответствующие значения существенно ниже и составляют 140 мВ. Кроме того, потенциалы поверхности мицелл практически не зависят от брутто-концентрации ПАВ.

Потенциалы диффузной части ДЭС обнаруживают подобные закономерности для всех трех поверхностей. Они слабо изменяются во всем исследуемом диапазоне концентраций и близки по абсолютным величинам, достигая 75-100 мВ. Полученные потенциалы диффузной части ДЭС близки по своим значениям к ζ -потенциалам, рассчитываемым по формуле Генри исходя из подвижности мицелл различных ионных ПАВ, измеренной методом доплеровского микроэлектрофореза.

Потенциалы специфической адсорбции противоионов в слое Штерна также слабо изменяются во всем исследуемом диапазоне концентраций. Они достигают величин $11 kT$ для случая плоского адсорбционного слоя на границе жидкость-газ, и $7 kT$ для случая мицелл ионных ПАВ. Полученные величины значительно превышают среднюю энергию теплового движения.

Выводы

1. Получены уравнения для расчета адсорбции катионов и противокатионов в диффузной части плоского ДЭС, характеризуемой потенциалом слоя Штерна, в присутствии фонового электролита. Проведена количественная оценка вкладов адсорбции в диффузной части ДЭС в поверхностные избытки ионов, определяемые методом Гиббса для границы раствор - воздух. Показано, что адсорбция противокатионов в диффузной части ДЭС заметно меньше адсорбции в ее плотной части, однако они сопоставимы по порядку величин.

2. В рамках теории Гуи-Чепмэна-Штерна получена система уравнений для нахождения характеристик плоского ДЭС, который образуется в растворе ионного ПАВ, содержащем фоновый электролит, на границе с воздухом и маслом. Проведено решение этой системы на основании экспериментальной информации, относящейся к изотермам поверхностного натяжения и электроповерхностным свойствам таких систем.

3. Разработана модель, описывающая электропроводность мицеллярного раствора, основанная на рассмотрении мицелл как нанодисперсных частиц. Получено выражение для концентрационной зависимости электропроводности, содержащее, в том числе, учет влияния поверхностной проводимости мицелл. Предложен метод ее определения на основании экспериментальных данных, относящихся к электропроводности мицеллярных растворов. Показано, что вклад связанных ионов плотной части ДЭС в удельную поверхностную проводимость мицелл является весьма существенным.

4. В рамках разработанной модели электропроводности мицеллярных растворов получено выражение для концентрационной зависимости потенциала диффузной части ДЭС мицелл. Это выражение вместе с полученными ранее уравнениями для потенциалов поверхности и специфической адсорбции противокатионов преобразованы в систему уравнений, описывающую двойной электрический слой, возникающий в окрестности мицеллы. Предложены способы решения этой системы на основании имеющихся в литературе экспериментальных данных о концентрационной зависимости удельной электропроводности мицеллярных растворов.

5. Показано, что основные характеристики ДЭС (потенциалы поверхности и слоя Штерна, потенциалы специфической адсорбции и степень связывания противоионов) существенно зависят от геометрии поверхности, на которой локализованы поверхностно-активные ионы.

Список опубликованных работ

1. Алейнер Г.С., Усъяров О.Г. Адсорбция ионов в диффузной части двойного электрического слоя на границе раствор ионного ПАВ - воздух в присутствии фонового электролита // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. №3. С. 293.

2. Алейнер Г.С., Усъяров О.Г. Двойной электрический слой на границе раствор ионного ПАВ - воздух.// Коллоид. журн. 2010. Т. 72. №6. С. 723.

3. Алейнер Г.С., Усъяров О.Г. Электропроводность мицеллярных растворов ионных ПАВ и поверхностная проводимость мицелл. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. №5. С. 580.

4. Алейнер Г.С., Усъяров О.Г., Левичев С.А. Влияние диффузной части двойного электрического слоя на поверхностные избытки при адсорбции ионных ПАВ на границе жидкость - газ. Материалы научной сессии «Экологические проблемы производства и применения поверхностно-активных веществ» - Москва, 2007. М.: Изд-во МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2007. С. 54.

5. Алейнер Г.С., Усъяров О.Г. Влияние природы катионов в ряду додецилсульфатов щелочных металлов на адсорбцию поверхностно-активных ионов и структуру двойного электрического слоя на границе водный раствор - воздух. Программа и резюме докладов «III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике» - Москва, 2008. М.: Изд-во ЛЕНАНД, 2008. С. 26.