

УДК 532.613.5

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

НОСКОВ Б. А.

Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на механические поверхностные свойства жидкости не сводится только к изменению статического поверхностного натяжения. Возникают новые динамические поверхностные свойства, обычно описываемые с помощью модели двумерной вязкоупругой пленки. Несмотря на то что влияние сдвиговых динамических поверхностных свойств на движение жидкости со свободной поверхностью часто менее существенно, чем дилатационных, последние изучены в меньшей степени.

В работе определяются дилатационные динамические свойства растворов ПАВ. В первой части формулируются краевые условия на свободной границе для уравнений движения вязкой несжимаемой жидкости, соответствующие малым возмущениям. Учитывается обмен ПАВ между поверхностным слоем и объемной фазой и кинетика мицеллообразования в объемной фазе.

Во второй части представлено решение сформулированной краевой задачи. На основе известной статической корреляционной функции найдена спектральная плотность флуктуаций смещения межфазной границы.

Наконец в третьей части представлены выражения для комплексной динамической поверхностной упругости, соответствующие протеканию первой и второй стадий процесса мицеллообразования. Обсуждение ограничивается главным образом частным случаем межфазной границы жидкость — газ. Представлены предельные соотношения для высоких и низких частот.

1. Прикладное значение растворов ПАВ приводит к необходимости исследования их динамических свойств. Движение жидкости в общем случае нарушает двумерную изотропность поверхностного слоя и поверхностное (межфазное) натяжение на движущейся свободной границе становится тензорной величиной [1]. В случае однокомпонентной низкомолекулярной и не образующей жидких кристаллов системы отклонения тензора поверхностного натяжения от величины $\sigma_0 I$ (σ_0 — статическое поверхностное натяжение; I — единичный двумерный тензор второго ранга) пренебрежимо малы. Введение в раствор ПАВ, однако, увеличивает характеристические времена процессов релаксации в поверхностном слое, приводя к зависимости тангенциальных сил на свободной поверхности как от пространственных координат и времени, так и от выбранного направления. Заметим, что педиангональные составляющие тензора поверхностного натяжения не входят в краевые условия на плоской бесконечно протяженной межфазной границе. Однако при записи уравнения баланса тангенциальных и нормальных сил, действующих на единичный элемент поверхности, необходимо учитывать, что диагональные элементы σ_{xx} и σ_{yy} в общем случае не равны друг другу [1].

Наиболее подробно исследованы поверхностные динамические свойства, связанные с деформацией сдвига. В этом случае линейная модель Ньютона часто оказывается удовлетворительной и для описания динамики межфазной границы тогда достаточно ввести один дополнительный постоянный коэффициент — поверхностную сдвиговую вязкость [2]. Между тем во многих случаях определяющими оказываются дилатационные поверхностные свойства, имеющие вязкоупругий характер уже при малых частотах (малой относительной скорости растяжения или сжатия поверхности порядка нескольких s^{-1} и даже сотых долей s^{-1}) [1, 3–6].

В общем случае тензор поверхностного натяжения и его изотропная часть σ оказываются функциями площади поверхности S , зависящей от времени t . Если рассматриваемая деформация растяжения (сжатия) поверхности мала, то функционалы можно считать линейными и, так же как в трехмерном случае [7], использовать следующее представление:

$$\delta\sigma = \int_{-\infty}^t G(t-\tau) (d\delta S(\tau)/d\tau) d\tau \quad (1.1)$$

где $\delta\sigma = \sigma - \sigma_0$; $\delta\sigma/\sigma_0 \ll 1$; $\delta S = S - S_0$; $\delta S/S_0 \ll 1$; индекс ноль относится к невозмущенному состоянию; G — поверхностная функция релаксации.

Применяя к (1.1) преобразование Фурье, получим линейное соотношение между фурье-образами

$$(\delta\sigma)_\omega = \varepsilon(\omega) (\delta S)_\omega$$

где $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$ — комплексная динамическая поверхностная упругость

$$\varepsilon_r = G_0 + \omega \int_0^\infty G(\eta) \sin(\omega\eta) d\eta, \quad \varepsilon_i = \omega \int_0^\infty G(\eta) \cos(\omega\eta) d\eta$$

Здесь предполагается, что $G = G_0 + G(t)$, т. е. величина G состоит из постоянной и зависящей от времени частей.

Функция $\varepsilon(\omega)$ характеризует фундаментальное свойство поверхности. Она может быть связана с равновесными характеристиками межфазной границы и кинетическими коэффициентами протекающих в поверхностном слое процессов ([4–6]). Поскольку поверхностный слой представляет собой неавтономную фазу, величина ε зависит также от обмена молекулами ПАВ с соприкасающимися объемными фазами и, следовательно, от кинетических коэффициентов химических и физико-химических процессов в объемных фазах с участием ПАВ. Наиболее важный эффект, по-видимому, связан с мицеллообразованием [3].

В работах [4, 5] были получены выражения для величины ε при концентрациях ПАВ, не превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Определению динамической поверхностной упругости для мицеллярных растворов посвящена работа [3]. Однако использованная при этом модель противоречит современным представлениям о кинетике мицеллообразования [8, 9].

Будем рассматривать изотермическую систему из двух растворов одного ПАВ с общей межфазной границей. Полученные ранее результаты [4, 5] позволяют легко провести обобщение на случай произвольного числа ПАВ, если они не образуют смешанных мицелл, что существенно усложняет кинетику мицеллообразования [8, 9]. Будем также предполагать, что жидкости несжимаемы и плоская межфазная граница невозмущенной системы совпадает с координатной плоскостью xy . Ось z направлена в сторону фазы 2.

Тогда распространение механических возмущений при малых числах Рейнольдса ($R \ll 1$) с длиной волны, существенно превосходящей молекулярные размеры, описывается следующей системой уравнений [6, 10]:

$$\operatorname{div} \mathbf{V}_j = 0 \quad (1.2)$$

$$\rho_j \frac{\partial \mathbf{V}_j}{\partial t} = -\operatorname{grad} \delta p_j + \mu_j \Delta \mathbf{V}_j + \rho_j \mathbf{g}$$

где $\mathbf{V}_j$ — вектор скорости жидкости в фазе $j=1, 2$; δp_j — возмущение давления в фазе j с плотностью ρ_j и вязкостью μ_j .

Предположение о том, что длина волны возмущений много больше толщины поверхностного слоя и амплитуды волн, позволяет записать краевые условия для системы (1.2) в следующем виде:

$$\frac{d\xi}{dt} = v_z|_{z=0} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{V}_1|_{z=0} = \mathbf{V}_2|_{z=0} \quad (1.4)$$

$$\left[\delta p_z - \delta p_1 + 2\mu_1 \frac{\partial v_{z1}}{\partial z} - 2\mu_2 \frac{\partial v_{z2}}{\partial z} \right]_{z=0} = \sigma \nabla^2 \xi \quad (1.5)$$

$$\left[\mu_1 \frac{\partial v_{z1}}{\partial z} - \mu_2 \frac{\partial v_{z2}}{\partial z} + (\mu_1 + \mu_2) \nabla_z v_z \right]_{z=0} = \nabla_z \delta \sigma \quad (1.6)$$

где v_z — поперечная составляющая вектора скорости, направленная параллельно оси z ; v_s — продольная составляющая, параллельная плоскости xy ; div_s и ∇_s — двумерные операторы градиента и дивергенции соответственно; ξ — смещение межфазной границы в направлении нормали. В последнем уравнении не учитываются также малые сдвиговые составляющие тензора поверхностного натяжения. Если эти составляющие определяются моделью Ньютона, то соответствующее обобщение проводится автоматически [6].

Термодинамические соотношения позволяют связать величину $\delta \sigma$ и возмущение адсорбции $\delta \Gamma$ [4]. В простом случае одного ПАВ получим

$$\nabla_s \delta \sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \nabla_s \delta \Gamma$$

где производная $\partial \sigma / \partial \Gamma$ берется при равновесных условиях.

Тем самым величина σ определяется распределением ПАВ в жидкости и систему (1.2) необходимо дополнить уравнениями конвективной диффузии для мицелл и мономеров. Эти уравнения должны содержать слагаемые типа «источника» («стока»), соответствующие процессам образования и распада мицелл. При малых концентрациях ПАВ мицеллообразование происходит путем последовательного присоединения (отщепления) мономеров [8, 9]



где A_i обозначает мицеллу с числом агрегации i ; A_1 — обозначает мономер; k_{i-1}^+ , k_i^- — константы скорости прямой и обратной реакции.

Механизм (1.7) приводит к тому, что процесс релаксации возмущений концентрации протекает через две стадии: быстрое присоединение (отщепление) мономеров при постоянстве общего числа мицелл и медленное установление равновесного числа мицелл в системе. Времена релаксации (τ_1 и τ_2), соответствующие этим процессам, различаются на несколько десятичных порядков, что позволяет упростить кинетические слагаемые в уравнениях диффузии [8, 9]. При временах (частотах) порядка τ_2 (τ_2^{-1}) уравнения переноса мономеров и мицелл, учитывающие распределение агрегатов по размерам, имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_1}{\partial t} &= D_1 \Delta \delta c_1 - \frac{\delta c_1}{\tau_2} + \frac{c_1 \delta c_m}{n c_m \tau_2} \\ \frac{\partial \delta c_m}{\partial t} &= D_m \Delta \delta c_m - \frac{(c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m) \delta c_m}{n^2 c_m \tau_2} + \frac{(c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m) \delta c_1}{n c_1 \tau_2} \end{aligned} \quad (1.8)$$

где c_1 и c_m — концентрации мономеров и мицелл соответственно; D_1 и D_m — соответствующие коэффициенты диффузии; n — среднее число агрегации; $\langle \sigma^2 \rangle$ — дисперсия распределения мицелл по размерам; $\tau_2 = R_1 (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m) n^{-2}$; $R_1 = \sum_i (k_i^- c_i)^{-1}$ — кинетическое распределение процесса

распада (образования) мицелл, суммирование проводится по области минимума кривой распределения агрегатов по размерам. Концентрация частиц с данным числом агрегации c_i вначале падает при увеличении i ($i < l$, область предмицеллярных агрегатов), затем проходит через глубо-

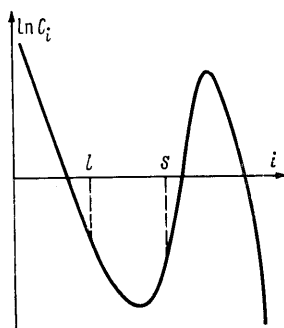
кий минимум ($l < i < s$) и в области собственно мицелл ($i > s$) имеет локальный максимум, вслед за которым концентрация быстро стремится к нулю (фиг. 1).

При временах (частотах) порядка $\tau_1(\tau_1^{-1})$ уравнение диффузии мономеров принимает другую форму

$$\frac{\partial \delta c_1}{\partial t} = D_1 \Delta \delta c_1 - \frac{\delta c_1}{\tau_1} - \frac{c_1 [c_1 + (\langle \sigma^2 \rangle + n^2) c_m] \delta c_m'}{n c_m [c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m] \tau_1} \quad (1.9)$$

$$\tau_1^{-1} = k^- (c_m c_1^{-1} + \langle \sigma^2 \rangle^{-1}); \quad k^- = \sum_i k_i c_i / \sum_i c_i$$

где суммирование проводится только по области собственно мицелл; c_m' — локальная равновесная концентрация мицелл, т. е. равновесное число



Фиг. 1

мицелл в единичном изолированном от внешней среды элементе объема, в начальный момент времени в котором находилось $c_1(x, y, z, t)$ мономеров и $c_m(x, y, z, t)$ мицелл. Отметим, что в отличие от распределения c_m' в системе начальное однородное распределение величины c_m при отсутствии потока мицелл через межфазную границу будет сохраняться при быстром процессе. Для c_m' можно записать следующее уравнение, вытекающее из уравнения диффузии среднего числа агрегации:

$$\frac{\partial \delta c_m'}{\partial t} = (D_m - D_1) \left(n + \frac{c_1}{n c_m} \right) \Delta \delta c_1 + D_m \Delta \delta c_m' \quad (1.10)$$

Если концентрация ПАВ достаточно велика, то медленный релаксационный процесс протекает по механизму слияния предмицеллярных агрегатов и расщепления мицелл [8]



где $q+r=i$ и q, r соответствуют области предмицеллярных агрегатов кривой распределения; k_{qr}^+ и k_{qr}^- — константы скорости прямой и обратной реакций.

Соответствующие уравнения диффузии имеют вид (1.8), где величину τ_2 необходимо заменить на время релаксации $\tau_3 = (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m) n^{-2} c_m^{-1} f^{-1}$;

$f = \sum_i f_i c_i c_m^{-1}$ — кинетическое сопротивление, соответствующее механизму (1.11), суммирование проводится только по области собственно мицелл; $f_i = \sum_{q,r} k_{qr}^-$, сумма берется по всем q и r , соответствующим пред-

мицеллярной области и удовлетворяющим соотношению $q+r=i$.

Отметим, что в соотношениях (1.8) — (1.10) не учитываются конвективные слагаемые, содержащие произведение двух малых величин.

Краевое условие для уравнения диффузии мономеров задается уравнением баланса массы ПАВ на поверхности

$$\frac{\partial \delta \Gamma}{\partial t} = D_s \nabla_s^2 \delta \Gamma - \Gamma \operatorname{div}_s v_s |_{z=0} + \delta q_1 + \delta q_2 \quad (1.12)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; $\delta q_j = (-1)^j D_j (\partial \delta c_{ij} / \partial z)_{z=0}$ — поток вещества из фазы j на поверхность. Здесь предполагается, что весь обмен ПАВ между поверхностным слоем и объемными фазами осуществляется за счет диффузии мономеров. Это предположение представляет собой естественное следствие отсутствия у мицелл поверхностной активности [3]. Тогда краевое условие для уравнения диффузии мицелл можно записать в следующем виде:

$$(\partial \delta c_{mj} / \partial z)_{z=0} = 0 \quad (1.13)$$

Величину δq_j также можно представить, используя выражения для потоков адсорбции и десорбции [4–6]

$$\delta q_j = \beta_j c_{ij} \Big|_{z=0} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - \beta_j c_{ij} \frac{\delta \Gamma}{\Gamma_\infty} - \alpha_j \delta \Gamma \quad (1.14)$$

где β_j — кинетический коэффициент адсорбции из фазы j , α_j — соответствующий коэффициент десорбции; Γ_∞ — предельное значение адсорбции.

Наконец, условия затухания возмущений при удалении от поверхности завершают формулировку краевой задачи, описывающей как распространение вынужденных поверхностных волн [4, 6], так и динамику спонтанных равновесных крупномасштабных флуктуаций у межфазной границы [11, 12]. В последнем случае задачу следует дополнить начальными условиями. Однако условия статистической независимости [11]

$$\begin{aligned} \langle \delta c_{ij}(t=0) \delta \Gamma(t=0) \rangle &= 0, \quad \langle v_{zj}(t=0) \xi(t=0) \rangle = 0 \\ \langle \delta c_{ij} \xi(t=0) \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

позволяют ограничиться заданием только функций пространственных координат $\xi(t=0)$ и $\delta \Gamma(t=0)$, полагая $\delta c_{mj}(t=0) = \delta c_{ij}(t=0) = 0$; $v_z(t=0) = 0$. Здесь скобки означают усреднение по равновесному ансамблю.

2. Применяя к уравнениям (1.2) одностороннее преобразование Фурье по времени и двумерное преобразование Фурье по координатам $(x, y) = s$

$$V_{j\omega}^+ = \int_0^\infty e^{i\omega t} V_j dt \quad (2.1)$$

$$V_{jk} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iks} V_j ds \quad (2.2)$$

и пренебрегая вкладом силы тяжести, получим

$$k^2 \delta p_{j\omega k} = -i\omega k_j \rho_j A_j e^{-k_j z} \quad (2.3)$$

$$v_{zj\omega k}^+ = A_j e^{-k_j z} + B_j e^{-m_j z}$$

$$v_{sj\omega k}^+ = -i \frac{k_j}{k} A_j e^{-k_j z} + i \frac{m_j}{k} B_j e^{-m_j z}$$

где $m_j = k^2 - i\omega \rho_j / \mu_j$; $\text{Re } m_1 < 0$; $\text{Re } m_2 > 0$; $k_1 = -|k|$; $k_2 = |k|$; A_j, B_j — постоянные, определяемые из граничных условий.

Применяя преобразования Фурье к системам (1.8) или (1.9), (1.10), запишем решение получающихся обыкновенных дифференциальных уравнений в виде

$$\begin{aligned} c_{1j\omega k}^+ &= C_{11j} e^{-t_{1j} z} + C_{12j} e^{-t_{2j} z} \\ c_{mj\omega k}^+ &= C_{mj} \left(e^{-t_{1j} z} - \frac{t_{1j}}{t_{2j}} e^{-t_{2j} z} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

где t_{1j} и t_{2j} — корни соответствующих характеристических уравнений, согласующиеся с условием затухания при $z \rightarrow \infty$; C_{11j} , C_{12j} и C_{mj} определяются из граничных условий.

При определении фурье-образа концентрации мицелл было использовано уравнение (1.13).

Применяя преобразования (2.1), (2.2) к соотношениям (1.12), (1.14), получим

$$\Gamma_{\omega k} + N = \Gamma_k(t=0) - ik\Gamma v_{s\omega k} \quad (2.5)$$

$$N = i\omega - D_s k^2 + \left(\alpha_1 + \frac{\beta_1 c_1}{\Gamma_\infty} \right) \left(1 + \frac{t_{21} C_{121}}{t_{11} C_{111}} \right) \left[-1 - \frac{t_{21} C_{121}}{t_{11} C_{111}} + \frac{\beta_1}{D_{11} t_{11}} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \times \right. \\ \times \left(1 + \frac{C_{121}}{C_{111}} \right) \left. \right]^{-1} - \left(\alpha_2 + \frac{\beta_2 c_2}{\Gamma_\infty} \right) \left(1 + \frac{t_{22} C_{122}}{t_{12} C_{112}} \right) \times \\ \times \left[1 + \frac{t_{22} C_{122}}{t_{12} C_{112}} + \frac{\beta_2}{D_{12} t_{12}} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \left(1 + \frac{C_{122}}{C_{112}} \right) \right]^{-1} \quad (2.6)$$

Выполняя преобразование Фурье краевых условий (1.3)–(1.6), подставляя в них выражения (2.3)–(2.6) и исключая A_2 , B_2 с помощью (1.4), получим линейную алгебраическую систему уравнений относительно A_1 и B_1 , откуда находим

$$A_1 = \Delta_1 / \Delta; \quad B_1 = \Delta_2 / \Delta \quad (2.7)$$

$$\Delta = [\omega^2 (\rho_2 + \rho_1) - k^3 \sigma] \{ i\omega [\mu_1 (k - m_1) + \mu_2 (m_2 + k) - k^3 \varepsilon] + \\ + 4\omega^2 k (k\mu_1 + m_2 \mu_2) (\mu_1 m_1 - \mu_2 k) + i\omega k^3 \varepsilon [\mu_1 (m_1 - k) - \mu_2 (m_2 + k)] \\ + k^3 \sigma \zeta_k(t=0) \} \\ \Delta_1 = \frac{k^3 \sigma \zeta_k(t=0)}{m_1 + k} \{ -i\omega [\mu_1 (m_1^2 + k^2) - \mu_2 (m_1 m_2 - m_2 k + m_1 k + k^2)] - k^2 m_1 \varepsilon \} + \\ + i\omega k^2 \varepsilon \Gamma_k^{-1}(t=0) \{ -i(\rho_1 + \rho_2) \omega^2 + ik^3 \sigma - \omega [\mu_1 (m_1^2 + 2km_1 - k^2) + \\ + \mu_2 (m_1 m_2 - km_2 - km_1 - k^2)] \} (m_1 + k)^{-1} \\ \Delta_2 = -k^2 \varepsilon \Gamma^{-1} \Gamma_k(t=0) [\omega^2 (\rho_2 + \rho_1) + 2i\omega k (m_2 \mu_2 + k\mu_1) - k^3 \sigma] (m_1 + k) - \\ - k^3 \sigma \zeta_k(t=0) [-2i\omega k (k\mu_1 + m_2 \mu_2) + k^3 \varepsilon] (m_1 + k)^{-1}$$

Здесь $\varepsilon = -i\omega \Gamma N^{-1} \partial \sigma / \partial \Gamma$ – комплексная динамическая поверхностная упругость. Равенство $\Delta = 0$ представляет собой дисперсионное соотношение для поверхностных волн на межфазной границе двух несмешивающихся растворов коллоидного ПАВ.

Используя (2.7) и также вытекающее из равенства (1.3) соотношение

$$-i\omega \zeta_{\omega k}^+ = \zeta_k(t=0) + A_j + B_j$$

получим выражение для фурье-образа нормального смещения межфазной границы $\zeta_{\omega k}^+$. Умножая эту величину на $\zeta_k(t=0)$, проводя усреднение по равновесному ансамблю и учитывая следующие соотношения [11, 12]:

$$\langle \delta \Gamma(t=0) \zeta(t=0) \rangle = 0 \\ \langle \zeta^2 \rangle_k = \frac{k_B T}{\sigma k^2 A}$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, A – площадь поверхности, находим выражение для одностороннего преобразования Фурье временной корреляционной функции смещения межфазной границы

$$(\zeta^2)_{\omega k}^+ = \frac{k_B T}{\sigma k^2 A \Delta} \{ -\omega (\rho_1 + \rho_2) [\omega \mu_1 (k - m_1) + \omega \mu_2 (m_2 + k) + ik^2 \varepsilon] + \\ + 4i\omega k (k\mu_1 + m_2 \mu_2) (\mu_1 m_1 - \mu_2 k) + k^3 \varepsilon [\mu_2 (m_2 + k) - \mu_1 (m_1 + k)] \} \quad (2.8)$$

Выделяя действительную часть, по формуле $(\delta c_1^2)_{\omega k} = 2 \operatorname{Re}(\delta c_1^2)_{\omega k}^+$ получаем обычную фурье-компоненту. Для завершения определения поверхностных динамических свойств требуется еще найти входящее в выражение (2.6) отношение двух постоянных величин C_{122}/C_{112} . Для этой цели необходимо подставить соотношения (2.4) в обыкновенные дифференциальные уравнения, полученные применением преобразований (2.1), (2.2) к соответствующим уравнениям диффузии мономеров и мицелл. В случае второго релаксационного процесса получим

$$\frac{C_{11j}}{C_{12j}} = - \frac{t_{2j}}{t_{1j}} \frac{i\omega + D_{1j}(t_{2j}^2 - k^2) - \tau_{2j}^{-1}}{i\omega + D_{1j}(t_{1j}^2 - k^2) - \tau_{2j}^{-1}} \quad (2.9)$$

где t_{2j} и t_{1j} определяются из характеристического уравнения

$$\left[i\omega + D_{1j}(t_{2j}^2 - k^2) - \frac{n_j^2}{R_{1j}(c_{1j} + \langle \sigma_j^2 \rangle c_{mj})} \right] \left[i\omega + D_{mj}(t_{1j}^2 - k^2) - \frac{1}{c_{mj}R_{1j}} \right] - \frac{n_j^2}{R_{1j}^2 c_{mj}(c_{1j} + \langle \sigma_j^2 \rangle c_{mj})} = 0 \quad (2.10)$$

3. Из соотношений (2.6), (2.9), (2.10) вытекает выражение для динамической поверхностной упругости

$$\begin{aligned} \varepsilon = & -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} \left\{ 1 - \frac{iD_s k^2}{\omega} - iD_{11} \left(\alpha_1 + \frac{\beta_1 c_{11}}{\Gamma_\infty} \right) (t_{21}^2 - t_{11}^2) \left\{ -\omega D_{11} (t_{21}^2 - t_{11}^2) + \right. \right. \\ & + \frac{\omega \beta_1}{D_{11}} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \left[\frac{i\omega + D_{11}(t_{21}^2 - k^2) - \tau_{21}^{-1}}{t_{11}} - \frac{i\omega + D_{11}(t_{11}^2 - k^2) - \tau_{21}^{-1}}{t_{21}} \right] \left. \right\} + \\ & + iD_{12} \left(\alpha_2 + \frac{\beta_2 c_{12}}{\Gamma_\infty} \right) (t_{21}^2 - t_{11}^2) \left\{ \omega D_{12} (t_{22}^2 - t_{12}^2) + \right. \\ & + \frac{\omega \beta_2}{D_{12}} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \left[\frac{i\omega + D_{12}(t_{22}^2 - k^2) - \tau_{21}^{-1}}{t_{12}} - \frac{i\omega + D_{12}(t_{12}^2 - k^2) - \tau_{21}^{-1}}{t_{22}} \right] \left. \right\}^{-1} \left. \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Если рассматривается межфазная граница раствор — газ и испарением ПАВ можно пренебречь, то последнее слагаемое в фигурных скобках исчезает. В дальнейшем для простоты будем рассматривать только этот случай, поскольку сравнение результатов с формулой (3.1) легко позволяет провести обобщение.

Если большая часть ПАВ содержится в растворе в виде мицелл ($n^2(c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)^{-1} c_m \gg 1$), используя приближенные значения корней уравнения (2.10)

$$t_1^2 = k^2 - i\omega D_m^{-1}; \quad t_2^2 = k^2 - D_1^{-1}(i\omega - \tau_2^{-1}) \quad (3.2)$$

получим следующее выражение для величины ε :

$$\begin{aligned} \varepsilon = & -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} \left\{ 1 - \frac{iD_s k^2}{\omega} + iD_1 \left(\alpha + \frac{\beta c_1}{\Gamma_\infty} \right) \left(k^2 - \frac{i\omega}{D_1} + \frac{1}{D_1 \tau_2} \right)^{1/2} \left[\omega \beta \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) + \right. \right. \\ & + \omega D_1 \left(k^2 - \frac{i\omega}{D_1} + \frac{1}{D_1 \tau_2} \right)^{1/2} \left. \right]^{-1} \left. \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (3.3)$$

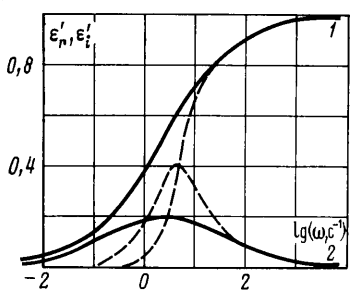
Как и следовало ожидать, диффузия мицелл не влияет на величину ε , в этом случае и в выражение (3.3) входит только коэффициент диффузии мономеров. Если $\omega \gg \tau_2^{-1}$ и мицеллы не участвуют в процессе релаксации, то соотношение (3.3) сводится к полученному ранее выражению для поверхностной упругости раствора ПАВ при концентрациях ниже ККМ (формула (30) работы [4]).

Отметим, что для поверхностных волн в широком интервале частот справедливо

$$D_s k^2 \omega^{-1} \ll 1; \quad D_1 k^2 \omega^{-1} \ll 1$$

и поверхностная упругость, как и ранее [4–6], оказывается не зависящей от волнового числа.

При достаточно высоких частотах ($\omega \gg \beta^2 D_1^{-1}$ независимо от соотношения между ω и τ_2^{-1}) диффузия в объемной фазе и, следовательно, мицелло-



Фиг. 2

образование не влияют на поверхностную упругость, которая определяется только собственно процессом адсорбции. Тогда из соотношения (3.3) вытекает формула (30) работы [4]. В противоположном случае низких частот (τ_2^{-1} , $\omega \ll \beta D_1^{-1}$) соотношение, аналогичное формуле для домицеллярных растворов ПАВ ((32) в работе [4])

$$\varepsilon = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} \left\{ 1 - \frac{i D_s k^2}{\omega} - \frac{i D_1 t_2}{\omega} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (3.4)$$

получается только при дополнительном условии $\omega \gg \tau_2^{-1}$. Здесь величина t_2^{-1} , определяемая формулой (3.2) и представляющая собой толщину диффузионного пограничного слоя, уже включает слагаемое, связанное с мицеллообразованием.

При высокой скорости мицеллообразования ($\omega \ll \tau_2^{-1}$) получим

$$\varepsilon = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} \left\{ 1 - \frac{i D_s k^2}{\omega} + \frac{i D_1 (\alpha + \beta c_1 \Gamma_\infty^{-1}) (k^2 + D_1^{-1} \tau_2^{-1})^{1/2}}{\omega \beta (1 - \Gamma \Gamma_\infty^{-1}) + \omega D_1 (k^2 + D_1^{-1} \tau_2^{-1})^{1/2}} \right\}^{-1} \quad (3.5)$$

Если к тому же $\beta^2 \ll D_1 \tau_2^{-1}$, то выражение для динамической поверхностной упругости, как и при высоких частотах, сводится к соотношению (34) работы [4]. Это означает, что если скорость мицеллообразования достаточно велика, то толщина диффузионного слоя становится настолько малой, что обмен ПАВ между поверхностным слоем и объемной фазой определяется собственно процессом адсорбции. Здесь надо учесть, что процессы мицеллообразования и адсорбции нельзя считать полностью независимыми [13]. Вполне возможно, что величины τ_2 и β могут оказаться связанными между собой, хотя в настоящее время существующие представления не позволяют сделать достаточно надежных оценок.

Таким образом, в высокочастотной области поверхностная динамическая упругость при переходе через ККМ не меняется. При дальнейшем увеличении концентрации величина ε также не будет заметно меняться из-за примерного постоянства адсорбции. Сравнение выражений (3.4) и (3.5) показывает, что в низкочастотной области зависимость $\varepsilon(\omega)$ различна при концентрациях меньших и больших ККМ, и тем самым экспериментальное определение динамической поверхностной упругости может быть использовано для определения кинетических характеристик мицеллообразования.

Результаты вычислений действительной ε_r и мнимой ε_i частей комплексной динамической поверхностной упругости по формуле (3.4) иллюстрируют сделанные выводы. На фиг. 2 представлены зависимости безразмерных величин $\varepsilon_r' = -\varepsilon_r (\partial \sigma / \partial \ln \Gamma)^{-1}$ (1) и $\varepsilon_i' = -\varepsilon_i (\partial \sigma / \partial \ln \Gamma)^{-1}$ (2) от частоты ($k=0$; $2 D_1^{-1} \partial \Gamma / \partial c = 1 \text{ с}^{-1}$). Сплошная кривая соответствует $\tau_2=0$, пунктирная — $\tau_2=0,1 \text{ с}^{-1}$.

Однако область ККМ ($n^2 (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)^{-1} c_m \ll 1$) требует специального рассмотрения. В этом случае подстановка в соотношение (3.1) выражений для t_2 и t_1

$$t_1 = [k^2 - i \omega D_m^{-1} + (2 c_m R_1 D_m)^{-1}]^{1/2} \\ t_2 = (k^2 - i \omega D_1^{-1})^{1/2}$$

вытекающих из (2.10), приводит к выражению для динамической поверхностной упругости, соответствующему домицеллярному раствору ПАВ (формула (30) работы [4]), т. е. если ПАВ находится в растворе в виде мономеров, то мицеллы не оказывают влияния на динамические поверхностные свойства. Поэтому даже в случае низких частот у ККМ существует область концентрации, где поверхностная упругость почти постоянна.

на и лишь при дальнейшем увеличении концентрации эта величина начинает меняться, принимая значения, определяемые соотношениями (3.3)–(3.5). Такой ход зависимости величины ε от концентрации наблюдался в экспериментах с растворами неионогенных ПАВ [3]. Используемый при этом метод продольных поверхностных волн дает возможность проводить измерения при низких частотах, но узкий интервал исследованных частот не позволяет провести сравнение с формулой (3.5).

Хотя флуктуации смещения межфазной границы, исследуемые с помощью квазиупругого рассеяния света, соответствуют максимальным экспериментально доступным частотам (10^{-4} – 10^{-6} с $^{-1}$) [6], условие $\omega < \beta^2 D^{-1}$ будет удовлетворяться для ПАВ с достаточно высокой скоростью адсорбции и в этом случае. Как следует из соотношения (2.8), мицеллообразование будет тогда влиять на экспериментально определяемую временную корреляционную функцию.

Отметим, что переход от механизма (1.7) к (1.11) не меняет формы полученных соотношений для величины ε и, следовательно, основные выводы остаются справедливыми и в этом случае.

Для первого релаксационного процесса соотношение (1.13) теряет смысл, поскольку $c_m \approx \text{const}$. Однако, записывая условия отсутствия потока через межфазную границу для агрегатов с числом агрегации j , умножая на j и суммируя по всем j в мицеллярной области, получим

$$\frac{\partial n c_m}{\partial z} = 0$$

Тогда, как и в ранее рассмотренном случае, из уравнений диффузии (1.9), (1.10) получим для первого релаксационного процесса

$$\frac{C_{12j}}{C_{11j}} = - \frac{t_{1j}}{t_{2j}} \frac{i\omega + D_{1j}(t_{1j}^2 - k^2) + \langle \sigma^2 \rangle c_m \tau_1^{-1} (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)^{-1}}{i\omega + D_{1j}(t_{2j}^2 - k^2) - \langle \sigma^2 \rangle c_m \tau_1^{-1} (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)^{-1}} \quad (3.6)$$

где t_{1j} и t_{2j} – корни характеристического уравнения

$$D_{mj}D_{1j}(t_j^2 - k^2) + (t_j^2 - k^2) \left[\frac{(D_{mj} - D_{1j})n^2 c_1 c_m}{(c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)(c_1 + n^2 c_m)\tau_1} + D_m(i\omega - \tau_1^{-1}) + i\omega D_1 \right] - \omega^2 - i\omega \tau_1^{-1} = 0$$

Из (3.6) и (2.6) находим динамическую поверхностную упругость, ограничиваясь для простоты случаем границы жидкость – газ

$$\varepsilon = - \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} \left\{ 1 - \frac{iD_s k^2}{\omega} + iD_1 \left(\alpha + \frac{\beta c_1}{\Gamma_\infty} \right) (t_1^2 + t_2^2) \left\{ \omega D_1 (t_1^2 - t_2^2) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\omega \beta}{D_1} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \left\{ t_1^{-1} \left[i\omega + D_1 (t_2^2 - k^2) - \frac{\langle \sigma^2 \rangle c_m}{\tau_1 (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)} \right] - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - t_2^{-1} \left[i\omega + D_1 (t_1^2 - k^2) - \frac{\langle \sigma^2 \rangle c_m}{\tau_1 (c_1 + \langle \sigma^2 \rangle c_m)} \right] \right\} \right\}^{-1} \right\}^{-1} \quad (3.7)$$

Используя условие $c_m \langle \sigma^2 \rangle \ll c_1$ и учитывая также, что $D_m \ll D_1$, получим следующее приближенное соотношение:

$$\varepsilon = - \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} \left\{ 1 + \frac{i(\alpha + \beta c_1 \Gamma_\infty^{-1})}{\omega - \omega \beta D_1^{-1} t_2^{-1} (1 - \Gamma \Gamma_\infty^{-1}) [1 - D_m \langle \sigma^2 \rangle c_m (i\omega \tau_1^{-1} - 1)^{-1} D_1^{-1} c_1^{-1}]} \right\}^{-1} \quad (3.8)$$

Полагая $\tau_1 \rightarrow 0$, получим выражение для поверхностной упругости в случае домицеллярных растворов ПАВ (формула (30) работы [4]). При

$\omega \rightarrow 0$ соотношение (3.8) сводится к (3.4), соответствующему диффузионно-контролируемой кинетике адсорбции. Такой формальный предельный переход, однако, не может привести к верному результату, поскольку при достаточно малых частотах соотношения (3.7), (3.8) необходимо заменить на (3.1) из-за протекания второго релаксационного процесса.

При $\omega \rightarrow \infty$ (3.8) сводится к соотношению (34) работы [4], т. е. поверхностная динамическая упругость определяется собственно процессом адсорбции. Таким образом, влияние первого релаксационного процесса на величину ϵ проявляется только при частотах порядка τ_1^{-1} в отличие от второго релаксационного процесса, когда мицеллообразование влияет на динамические поверхностные свойства при любых достаточно малых частотах. Из соотношения (2.8) вытекает, что при частотах порядка τ_1^{-1} первый релаксационный процесс также влияет на динамическое рассеяние света межфазной границей.

В заключение укажем на возможные обобщения. Если кроме адсорбции и десорбции в поверхностном слое протекают другие релаксационные процессы, в которых, однако, не участвуют мицеллообразующие ПАВ, то к соотношениям (3.1), (3.7) необходимо добавить соответствующие слагаемые, определяемые, например, ранее полученными соотношениями [4–6]. Если собственные поверхностные сдвиговая и дилатационная вязкости отличны от нуля, то к соотношениям (3.1), (3.7) необходимо также добавить слагаемые, пропорциональные частоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кротов В. В. Кинетика адсорбции ПАВ и реология поверхностного слоя // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. Вып. 5. С. 146–203.
2. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. Абрамзон А. А., Щукина Е. Д. Л.: Химия, 1984. 392 с.
3. Lucassen J. Adsorption kinetics in Micellar Systems // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1975. № 59. P. 76–87.
4. Носков Б. А. Динамическая поверхностная упругость растворов поверхностно-активных веществ // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 492–498.
5. Носков Б. А. Динамическая поверхностная упругость растворов поверхностно-активных веществ и устойчивость капиллярных волн // Коллоидн. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 689–694.
6. Носков Б. А., Кочурова Н. Н. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. Вып. 7. С. 178–212.
7. Кристенсен Р. М. Введение в теорию вязкоупругости: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 338 с.
8. Anniansson G. E. A. // Aggregat. Processes Solut. Amsterdam e. a., 1983. P. 70–93.
9. Kahlweit M. // Proc. Internat School Phys. «Enrico Fermi», Course XC/Ed. V. Degiorgio, M. Corti, Amsterdam, 1985. P. 212–225.
10. Joosten J. G. H. Spectral analysis of light scattered by liquid films // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 6. P. 2363–2400.
11. Bouchiat M. A. Meunier J. Spectre des fluctuations thermiques de la surface libre d'un liquid simple // J. Phys. 1971. V. 39. № 7. P. 561–571.
12. Файнерман В. Б. К кинетике диссоциации мицелл // Коллоидн. журн. 1981. Т. 43. № 5. С. 926–933.

Ленинград

Поступила в редакцию
22.II.1988