

DOI: [10.7242/1999-6691/2016.9.3.28](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2016.9.3.28)
УДК 532.5

ВЛИЯНИЕ КОНВЕКЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННОЙ ПЛЁНКИ ПАВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРА

А.И. Мизев¹, Д.А. Брацун², А.И. Шмырова¹

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Российская Федерация

Экспериментально и теоретически исследована динамика формирования поверхностной фазы в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) в лотке барьерной системы Ленгмюра в течение одного цикла сжатия–расширения границы раздела. В качестве ПАВ использованы соли жирных органических кислот – лаурат, каприлат и ацетат калия, которые являются членами одного гомологического ряда. Опытным путём обнаружено, что зависимость приращения поверхностного давления, измеренного при максимальном сжатии поверхности, от объёмной концентрации имеет максимум, различный у всех рассмотренных растворов поверхностно-активных веществ (сурфактантов). Показано, что положение максимума отвечает величине концентрации, при которой на границе раздела формируется насыщенный монослой молекул сурфактанта. Для интерпретации лабораторных результатов предложена теоретическая модель, учитывающая влияние вынужденной конвекции, возникающей в объёме раствора при изменении площади его поверхности, что позволяет выявить кинетические характеристики процессов адсорбции/десорбции исследуемых веществ. Показано хорошее согласие между теорией и экспериментом. На основании полученных данных предложена новая методика определения константы Ленгмюра–Шишковского.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, межфазная поверхность, вынужденная конвекция, массоперенос, поверхностно-активные вещества

INFLUENCE OF CONVECTION ON THE FORMATION OF ADSORBED FILM SURFACTANTS UNDER DYNAMIC CHANGES IN THE SURFACE AREA OF SOLUTION

A.I. Mizev¹, D.A. Bratsun² and A.I. Shmyrova¹

¹Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

The dynamics of surface phase formation in the aqueous solutions of surface-active substances (surfactants) during one compression-expansion cycle in the Langmuir trough was investigated both experimentally and theoretically. The organic salts of fatty acids such as potassium laurate, caprylate and acetate, being members of a homologous series, were used as surfactants. The results of our experiments indicate that the plot of the surface pressure increment observed under maximum surface compression against the volume concentration has a maximum, the position of which differs for all tested surfactants. It is shown that the maximum position coincides with the concentration value at which the saturated monolayer of surfactant molecules is formed on the free surface. A theoretical model that takes into account the effect of forced convection in the bulk of solution originated from the barriers motion is proposed to interpret the experimental results. This model allows us to reveal the main kinetic characteristics of adsorption/desorption processes of the investigated substances. The model describes well the laboratory results, but there is a discrepancy between theory and experiment when diffusion is considered as the only mechanism of transfer of surfactant molecules in the volume. A new method for measuring the Langmuir–Shishkovsky constant was developed.

Key words: dynamic adsorption, interface, forced convection, mass transfer, surfactants

1. Введение

Как известно, поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны существенно изменять свойства межфазных поверхностей в гетерогенных средах посредством процессов адсорбции/десорбции. Это их свойство используется как природой (например, в клеточной мембране или при функционировании альвеолы в легких), так и человеком во множестве технологических процессов в энергетике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, медицине и других [1, 2]. Важно отметить, что эти процессы проходят, как правило, в динамически меняющихся условиях. В большинстве технологических процессов наблюдается два эффекта. Во-первых, по-настоящему чистой от примесей поверхность поддерживается в течение чрезвычайно короткого времени (до нескольких миллисекунд), после чего начинает формироваться плёнка из адсорбированных веществ. А во-вторых, имеет место движение поверхности, которое неизбежно нарушает равновесие процессов адсорбции/десорбции. Кроме того, сразу после образования адсорбированного слоя может возникнуть поверхностный градиент концентрации ПАВ, который вызывает дополнительное движение жидкости за счёт эффекта Марангони [3–8]. Таким образом, для эффективного применения сурфактантов и их смесей требуются, скорее, знания о динамической адсорбции, чем закономерности, полученные в условиях статистического равновесия [9].

В отличие от равновесного состояния, динамическая адсорбция является переходным процессом и характеризуется неоднородным распределением ПАВ по поверхности и в объёме жидкости. Она

неизбежно сопровождается конвекцией и диффузией, доставляющими молекулы ПАВ из объёмной фазы в адсорбированный слой и обратно [1, 2].

Здесь необходимо подчеркнуть различие между кинетикой и динамикой адсорбции. Под термином «кинетика» обычно понимается зависящий от времени процесс адсорбции, проходящий в искусственных статичных условиях. «Динамическая адсорбция», наоборот, — это такой нестационарный процесс, который включает в себя учёт явлений (диффузии и конвекции) в сплошной среде, примыкающей к поверхности, а также изменения, происходящие на самой поверхности под влиянием примыкающей среды. Следовательно, решение каждой новой задачи для динамического адсорбированного слоя всегда требует индивидуального подхода. Если кинетике посвящено значительное число работ, начиная с классических работ Гиббса [10] и Ленгмюра [11], то второе направление, для которого требуется междисциплинарный подход и дополнительные знания в области гидродинамики и теории конвекции, начинается лишь с работ Левича [12]. Среди более свежих публикаций стоит отметить экспериментальное и теоретическое изучение динамических свойства формирования поверхностной фазы в серии работ Йосса, результаты которых обобщены в монографии [2]. Ещё можно упомянуть исследование группы авторов, обобщённые в монографии [1], в которой также концентрируется внимание на динамике процессов адсорбции/десорбции.

Рассмотрим более подробно работы, посвящённые влиянию вынужденной конвекции на процессы адсорбции/десорбции при динамическом изменении площади поверхности. Так, в ранней работе [13] было построено аналитическое решение задачи нестационарной адсорбции в общем виде для системы, в которой работают только механизмы диффузии, но площадь поверхности остается постоянной. В [14] решение из [13] обобщается на случай динамического изменения поверхности. Так как в ряде задач найденное решение не давало согласия с экспериментом, в работе [15] было предложено в уравнении для концентрации ПАВ в толще жидкости учесть слагаемое, описывающее конвекцию, возникающую из-за движения барьера. Оказалось, что при расходящихся по некоторому (нелинейному) закону барьерах скорость дилатации поверхности сохраняется постоянной, а вся система быстро выходит на стационарный режим. Для этого режима получено аналитическое решение, хорошо согласующееся с экспериментом, поставленным теми же авторами. В серии работ Йосса с соавтором [16–20] демонстрируется аналитическое решение при произвольном законе движения барьеров для случаев, когда они расходятся [16–19] и когда сходятся [20]. При этом показано, что задачу с конвективным слагаемым, сильно усложняющим построение решения, посредством преобразования Левича [12] можно свести к задаче со сложным законом диффузии, но уже без конвекции. Важным достижением указанных работ была демонстрация факта, что задачи со сжимающейся поверхностью существенно отличаются от задач с расширяющейся поверхностью, так как в первом случае конвективная поправка, введённая в [15], требует коррекции. Этот момент подробно обсуждается в работе [17].

Следует отметить, что интерес исследователей концентрировался в основном на расширяющейся поверхности, так как именно с учётом этого обстоятельства разработаны такие методы экспериментального определения динамического поверхностного натяжения, как метод растущего пузырька, метод висячей капли или капиллярный метод [1]. В этом контексте барьерная установка Ленгмюра [1, 21, 22], созданная около ста лет назад, обычно рассматривается как более простая и инертная система, предназначенная, прежде всего, для изучения несложных и сравнительно длительных динамических процессов в условиях плоской поверхности. В настоящее время метод используется, как правило, для тестирования результатов, получаемых на более совершенных установках. Кроме того, пример расширяющейся поверхности более удобен для теоретического анализа, так как позволяет избежать появления сингулярности в математических выкладках. В серии работ [2, 16–20] есть лишь одна публикация, посвящённая сжимающейся поверхности, меняющейся по специальному закону, согласно которому удельная площадь поверхности (отношение только что закрытой барьером площади к оставшейся ещё свободной поверхности) меняется с постоянной скоростью [20], что значительно упрощает расчёты. Вычисления дополнены также экспериментальными данными для растворов каприновой кислоты и сурфактанта Triton X-45, которые хорошо согласуются с теоретическими результатами. Авторами настоящей работы исследования по изложенной выше тематике ведутся довольно давно [23–26], здесь же они представлены наиболее последовательно и полно.

Представляемая вниманию читателя работа содержит несколько новых моментов в постановке задачи. Она посвящена изучению динамической адсорбции в монорастворах гомологического ряда калиевых солей жирных кислот, которые до сих пор не подвергались такому анализу. Основным экспериментальным инструментом служит барьерная система Ленгмюра, к которой в последние десятилетия стали всё чаще прибегать при изучении систем, содержащих растворимые ПАВ. В качестве основного режима движения барьеров выбран на первый взгляд простейший и естественный — линейный — закон движения, который, однако, приводит к нестационарной скорости изменения удельной площади поверхности. Кроме того, рассматривается случай сходящихся барьеров. В целом при теоретическом рассмотрении используется подход, предложенный Левичем [12] и Йоссом [2, 16–20], однако сама постановка задачи адсорбции при динамически сжимающейся поверхности и полученное аналитическое решение являются новыми. Последнее позволило обнаружить явление, которое оставалось незамеченным [20], и предложить не известный ранее метод определения константы Ленгмюра–Шишковского.

2. Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента

Наиболее развитыми методами изучения поверхностных свойств различных жидкостей на сегодняшний день являются физико-химические методы, основанные на тензиометрии — исследовании поверхностных свойств межфазной границы путём измерения поверхностного натяжения. Определение поверхностного натяжения — это, как правило, первый шаг при работе с ПАВ, так как на основе информации о нём рассчитываются характеристики границы раздела. Существует два типа методов измерения поверхностного натяжения: статические и динамические. Первые предназначены для нахождения характеристик поверхности в равновесном состоянии, то есть у полностью сформированного поверхностного слоя. Динамические же методы применяются к системам, в которых поверхностная фаза находится в процессе своего становления, когда в результате адсорбции/десорбции формируется слой ПАВ на вновь образованной поверхности [21].

Экспериментальные исследования, описываемые в статье ниже, были выполнены на барьерной системе Ленгмюра (KSV Ltd., Финляндия) [22]. Она хорошо зарекомендовала себя при установлении свойств поверхностей, содержащих нерастворимый ПАВ [27–29]. Однако данный метод может быть успешно использован также и для изучения динамических свойств при формировании поверхностей в системах жидкостей, содержащих растворимый сурфактант [1, 2]. Барьерная система позволяет рассматривать динамические поверхностные свойства растворов в широком диапазоне времён жизни поверхностной фазы и отличается большой чувствительностью при малых концентрациях.

В качестве объекта обсуждения в работе выбраны растворы калиевых солей жирных (органических) кислот, относящиеся к одному гомологическому ряду: ацетат (CH_3COOK), каприлат ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOK}$) и лаурат ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$) калия. Эти вещества отличаются друг от друга длиной цепочки углеродного радикала в молекуле, который состоит из 2, 8 и 12 атомов углерода соответственно. Отличие в строении приводит к изменению работы, требующейся для выхода молекул на поверхность, и, как следствие, поверхностных свойств растворов при переходе от одного гомолога к другому. В частности, это вызывает различия в поверхностной активности и продолжительности характерного времени выхода молекул на поверхность раздела. Эксперименты проводились с растворами солей в одномольном (один моль вещества на литр воды) растворе калиевой щелочи. Создание щелочной среды препятствует протеканию реакции гидролиза, которая в воде приводит к образованию нерастворимого осадка и, поэтому, к невозможности воспроизведения результатов [30, 31]. Для приготовления растворов была использована бидистиллированная вода, предварительно пропущенная через деионизационный фильтр. Многоступенчатая очистка воды осуществлялась с целью удаления из нее случайных примесей как органического, так и неорганического происхождения, которые, как правило, выступают в роли ПАВ по отношению к поверхности раздела вода–воздух.

Перед началом каждого эксперимента барьерная система, состоящая из неглубокого прямоугольного лотка, изготовленного из гидрофобного фторопласта, и двух подвижных барьеров из гидрофильного полиацетала, подвергалась тщательной очистке. Термостатирование лотка обеспечивалось циркуляцией воды по каналам, находящимися под ним. Температура контролировалась термопарой, погружённой в раствор, и не превышала $23 \pm 0,1$ °С. После всех подготовительных манипуляций лоток заполнялся рабочим раствором, который выстаивался перед каждым измерением в течение 20 мин для достижения частичного распределения сурфактанта между поверхностной и объёмной фазами. В процессе каждого из экспериментов скорость движения барьеров поддерживалась постоянной и варьировалась от опыта к опыту в пределах от 10 до 100 мм/мин. Барьеры, расположенные на поверхности лотка, заполненного раствором, сначала сближались с некоторой фиксированной скоростью, а затем, после достижения заданного положения, останавливались и без ожидания начинали двигаться с той же скоростью в противоположном направлении. Показания весов и положение барьеров передавались в реальном времени на компьютер. Постоянно погружённая в раствор пластинка весов Вильгельми регистрировала величину капиллярной силы, действующей со стороны границы раздела. В начале каждого опыта показания весов обнулялись. Таким образом, в процессе измерения весы фиксировали отклонение поверхностного натяжения от начального равновесного значения (поверхностное давление), обусловленное вариациями плотности ПАВ на границе раздела вследствие увеличения или уменьшения её площади.

3. Результаты экспериментов

Зависимости изменения поверхностного давления от площади за один цикл сжатия–растяжения свободной поверхности, заключенной между барьерами, для различных объёмных концентраций исследуемых растворов представлены на рисунке 1. Кривые соответствуют разным скоростям движения барьеров. Из графиков видно, что сближение барьеров приводит к увеличению поверхностного давления, это связано с увеличением поверхностной концентрации ПАВ при уменьшении площади. Однако кривые, соответствующие сжатию и растяжению, не совпадают, поскольку часть молекул ПАВ при сжатии успевает десорбироваться в объём, и при обратном ходе барьеров вклад в изменение давления, вносимый

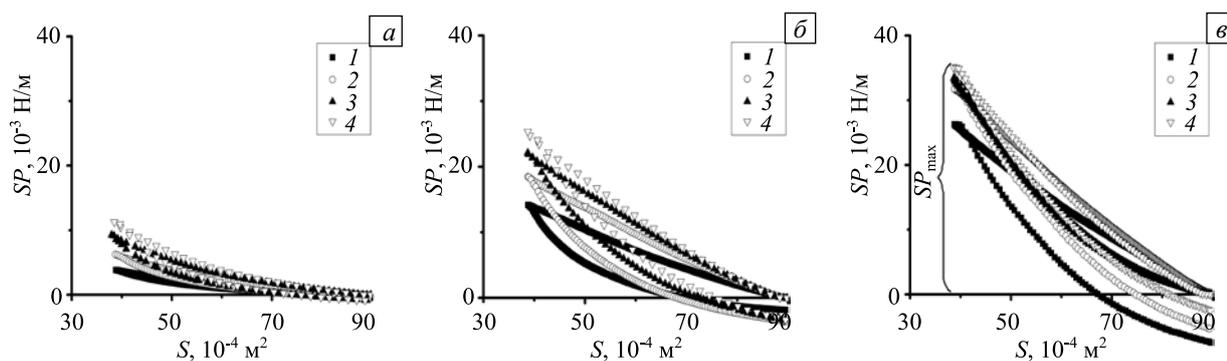


Рис. 1. Зависимости поверхностного давления от площади поверхности для растворов лаурата (а) и каприлата (б) калия с концентрацией $C = 0,0036$ моль/л, а также ацетата калия (в) с концентрацией $C = 1,5$ моль/л для различных скоростей движения барьеров v , мм/мин: 10 (кривая 1); 25 (2); 50 (3); 100 (4)

оставшимися на границе раздела частицами, становится значительно меньше, чем был до этого. Также необходимо отметить, что поверхностное давление чувствительно к росту скорости сжатия: следующая кривая ложится выше предыдущей, что можно объяснить так: чем больше скорость движения барьеров, тем меньше молекул сурфактанта успевает в результате десорбции перейти из поверхностной фазы в объёмную. Это приводит к большему значению максимального приращения поверхностного давления (SP_{max}), фиксируемого в момент максимального сжатия.

Величина SP_{max} зависит от типа ПАВ, его концентрации, а также от скорости движения барьеров. С учётом последнего обстоятельства, на основе полученных авторами настоящей работы данных построены графики в координатах «максимальное приращение поверхностного давления–объёмная концентрация» для различных скоростей движения барьеров (Рис. 2). На всех кривых имеется чётко выраженный максимум, положение которого определяется скоростью движения барьеров и исследуемым ПАВ. При увеличении длины молекулы сурфактанта положение максимума смещается в область меньших концентраций. Амплитуда в точке максимума, наоборот, уменьшается при переходе к более длинным гомологам.

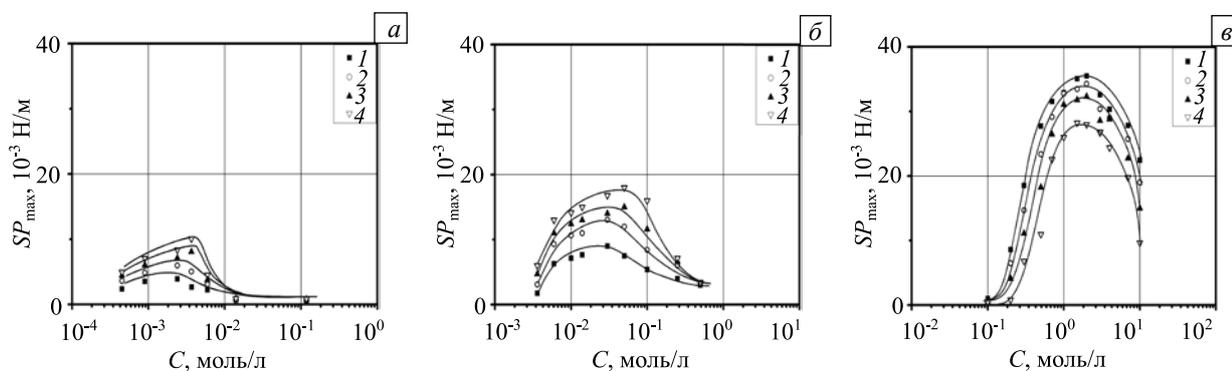


Рис. 2. Зависимости максимального значения приращения поверхностного давления от объёмной концентрации лаурата (а), каприлата (б), ацетата (в) калия при различной скорости движения барьеров v , мм/мин: 10 (кривая 1); 25 (2); 50 (3); 100 (4)

Наличие экстремумов на кривых можно объяснить конкуренцией двух механизмов, по-разному связанных с объёмной концентрацией. С одной стороны, рост последней ведёт к увеличению поверхностной концентрации сурфактанта и, следовательно, к большему приращению поверхностного давления при сжатии поверхности. Поэтому при небольших концентрациях имеет место возрастание SP_{max} . По достижению поверхностной концентрацией предельного значения, которое у разных веществ отвечает различным величинам объёмной концентрации, дальнейший рост поверхностного давления при сжатии барьеров прекращается, и кривые выходят на насыщение. С другой стороны, скорость массообменных процессов между объёмной и поверхностной фазами растёт по мере нарастания объёмной концентрации, что должно приводить к уменьшению приращения поверхностного давления в области больших концентраций. В результате совместного действия этих двух механизмов в экспериментах наблюдается немонотонная зависимость. Исходя из описанного выше, можно предположить, что максимумы кривых должны находиться в области концентраций, близких к концентрации насыщения, при которой поверхностная фаза заполнена максимально.

В дополнительных экспериментах были измерены значения концентрации насыщения для всех исследуемых растворов. Для этого строились так называемые изотермы поверхностного натяжения,

представляющие собой зависимости поверхностного натяжения раствора, находящегося в равновесии с поверхностной фазой как функции объёмной концентрации сурфактанта при неизменной температуре. На рисунке 3а представлена изотерма для раствора лаурата калия. Согласно уравнению Гиббса объёмная концентрация, при которой начальный нелинейный участок переходит в линейный (в точке C_e на графике), соответствует формированию насыщенного монослоя молекул сурфактанта в поверхностной фазе. Второй особенной точкой на графике является $C_{ККМ}$ — критическая концентрация мицеллообразования, выше которой поверхностное натяжение перестает меняться. Вблизи данного значения в растворе происходит фазовый переход второго рода, соответствующий образованию устойчивых конгломератов — мицелл. Дальнейшее добавление вещества в раствор приводит к тому, что молекулы ПАВ присоединяются к уже существующим мицеллам. Объёмная концентрация свободных молекул при этом остаётся постоянной, а, следовательно, не меняется и поверхностное натяжение.

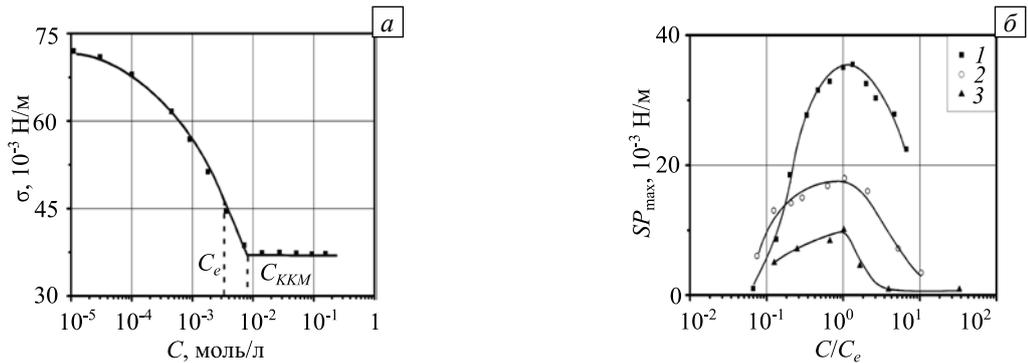


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения для раствора лаурата калия (а); зависимости максимального значения изменения давления от относительной объёмной концентрации (б) для ацетата (кривая 1), каприлата (2), лаурата (3) калия при скорости движения барьеров $v = 100$ мм/мин

На рисунке 3б представлены зависимости SP_{max} от количества сурфактанта в объёме для всех трех веществ, полученные при одинаковой скорости движения барьеров. Объёмная концентрация отнесена к концентрации насыщения C_e для каждого из веществ. Видно, что максимумы кривых для всех растворов лежат вблизи единицы, что подтверждает сделанные выше предположения. Более точно физический смысл изображённой немонотонной функции будет выяснен при теоретическом рассмотрении.

4. Математическая модель

Построим теоретическую модель, описывающую нестационарные процессы диффузии и адсорбции/десорбции сурфактанта на межфазной границе и вблизи неё в условиях динамически меняющейся площади поверхности раствора. Систему координат расположим следующим образом: ось x направим вдоль межфазной поверхности, а ось z — перпендикулярно ей таким образом, чтобы условие $z = 0$ задавало поверхность, а сама ось имела ориентацию внутрь жидкости. Ограничимся двумерной постановкой задачи. Обозначим объёмную и поверхностную концентрацию ПАВ как $C(t, x, z)$ и $\Gamma(t, x)$ соответственно.

Основным соотношением, определяющим динамику растворенного сурфактанта, является уравнение переноса в объёме раствора:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = D \Delta C, \tag{1}$$

где $\mathbf{v}(t, x, z)$ — скорость жидкости, а D — коэффициент диффузии поверхностно-активного вещества в объёме жидкости.

4.1. Диффузионное решение

Сначала найдём решение, которое не учитывает вклад вынужденной конвекции. В этом случае работает только диффузионный механизм, задача становится одномерной, а уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \tag{2}$$

где $C = C(t, z)$. Уравнение диффузии ПАВ в объёме раствора (2) требуется дополнить двумя уравнениями для поверхностной концентрации $\Gamma(t)$, которые будут служить для (2) граничными условиями. Одно из них с учётом геометрии обсуждаемой системы имеет вид:

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \frac{d \ln S(t)}{dt} = D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad (3)$$

где $S(t)$ обозначает динамически меняющуюся площадь поверхности. Впервые уравнение (3) получено в работе [14]. Граничного условия (3) для уравнения (2) тем не менее не достаточно для правильного описания процессов переноса, так как оно вводит в рассмотрение новую функцию — $\Gamma(t)$, и поэтому необходимо иметь ещё одно соотношение, которое связало бы концентрацию ПАВ на поверхности с концентрацией в объёме раствора. При выборе этого соотношения обычно поступают следующим образом. Прежде всего, сравнивают характерные времена диффузии и адсорбции/десорбции. В случае, если характерное диффузионное время оказывается много большим времени установления материального равновесия между поверхностным и приповерхностным слоем за счёт адсорбции/десорбции, то говорят о диффузионной кинетике [1, 2, 32]. В этом случае доставка молекул ПАВ на поверхность происходит практически мгновенно при любых изменениях в толще раствора, а система находится в состоянии термодинамического равновесия. Конкретный вид соотношения, связывающего Γ и C , зависит от выбора изотермы. В рамках исследуемой задачи удобно выбрать изотерму Ленгмюра [11]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_0}{C_0 + K_2/K_1}, \quad (4)$$

где Γ_{∞} — предельная поверхностная концентрация монослоя для конкретного ПАВ, C_0 — начальное значение молярной концентрации ПАВ в объёме жидкости, K_1 и K_2 — коэффициенты адсорбции и десорбции соответственно. Отношение K_2/K_1 в литературе называется константой Ленгмюра–Шишковского. Соотношение (4) означает, что концентрации ПАВ в приповерхностном слое и на поверхности находятся в строгом соотношении друг с другом, которое не меняется во времени.

Если соотношение между характерными временами в системе обратное, то есть процессы диффузии протекают гораздо быстрее процессов адсорбции/десорбции, то равновесие в системе отсутствует, и необходимо вводить динамическое соотношение между концентрациями [1, 2, 32]. Чаще всего используется динамическое уравнение Ленгмюра [11]:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = K_1 C_0 (1 - \Gamma/\Gamma_{\infty}) - K_2 \Gamma/\Gamma_{\infty}. \quad (5)$$

В рамках адсорбционной кинетики (5) диффузия происходит так быстро, что концентрация ПАВ в приповерхностном слое является константой, совпадающей с C_0 , так как диффузия всегда успевает отвести от поверхности лишние молекулы в случае десорбции или подвести туда новые при адсорбции. Легко видеть, что уравнение (4) является просто стационарным решением уравнения (5).

Наконец, если отдать предпочтение какому-либо процессу переноса невозможно, то говорят о смешанной кинетике [1, 2, 32]. Для теоретического анализа это — наиболее сложный случай, так как уравнение Ленгмюра принимает следующий нелинейный вид:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = K_1 C(t, 0) (1 - \Gamma/\Gamma_{\infty}) - K_2 \Gamma/\Gamma_{\infty}. \quad (6)$$

Видно, что решение (6) зависит от уравнения (2), так как значение приповерхностной концентрации ПАВ здесь нестационарное, а без него уравнение (6) не может быть разрешено.

Предположим, что процессы в системе протекают по сценарию диффузионной кинетики. В этом случае для нахождения эволюции системы необходимо решить уравнение (2) с граничными условиями (3), (4) и начальными условиями:

$$t = 0: \quad \Gamma = \Gamma_e, \quad C = C_0. \quad (7)$$

Здесь Γ_e — равновесное значение поверхностной концентрации ПАВ в самом начале движения барьеров.

В общем виде формальное решение задачи (2)–(4), (7) может быть записано (см. [14]) как

$$\Gamma(t) = \Gamma_e - \int_0^t \Gamma(t) \frac{d \ln(S(t))}{dt} dt + 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} (C_0 - C(t - \lambda, 0)) d\sqrt{\lambda}. \quad (8)$$

Но решение (8) является малоприменимым для дальнейшего анализа, так как функция $\Gamma(t)$ задана неявно. Можно поступить следующим образом: если отклонения от равновесия незначительны, то подынтегральное выражение во втором интеграле представимо как

$$C_0 - C(t - \lambda, 0) \approx \frac{dC}{d\Gamma} (\Gamma_0 - \Gamma(t - \lambda)). \quad (9)$$

Вообще говоря, замена (9) является нетривиальной и требует дополнительной аргументации. Довольно подробные исследования в этом направлении были проведены в серии работ Йосса с коллегами [16–20], которые показали, что в большинстве случаев такое допущение справедливо. Чтобы получить явное выражение относительно $\Gamma(t)$, первый интеграл в (8) может быть аппроксимирован согласно теореме о среднем:

$$\int_0^t \Gamma(t) \frac{d \ln(S(t))}{dt} dt \approx \langle \Gamma(t) \rangle (\ln S(t) - \ln S(0)), \quad (10)$$

где $\langle \Gamma(t) \rangle$ — среднее значение адсорбции, которое можно приближенно считать равным $\langle \Gamma(t) \rangle \approx \Gamma_e$.

Далее, как и в эксперименте, рассмотрим конкретный случай динамически меняющейся поверхности. Пусть начальная площадь поверхностной фазы представляет собой прямоугольник и равна $S_0 = HL$, где H и L — соответственно ширина и длина области. Считая, что задача симметрична, в математической модели будем считать, что подвижен только один барьер. Предположим, что этот барьер начинает двигаться справа с постоянной скоростью V таким образом, что длина прямоугольника уменьшается, а ширина остается фиксированной. Тогда размерная площадь области сжимается по закону $S(t) = HL - HVt$, где скорость V измеряется в мм/мин. Запишем это выражение в безразмерном виде, поделив на S_0 :

$$S(t) = 1 - vt, \quad (11)$$

где $v = V/L$.

Учитывая (9)–(11), после ряда преобразований получим из (8) аналитическое выражение в конечном виде:

$$\Delta\Pi(S) = - \frac{RTC_0\Gamma_\infty^2}{(C_0 + K_2/K_1)^2} \frac{G \ln S}{(G + \sqrt{1-S})}, \quad (12)$$

где $\Delta\Pi$ — избыточное поверхностное давление, появляющееся благодаря адсорбции, T — температура. При выводе формулы (12) были использованы выражения для изотерм Ленгмюра (4) и Гиббса: $d\Pi/dC = \Gamma_e RT/C_0$. Кроме того, предполагалось, что отклонения от равновесия настолько малы, что $\Delta\Pi = \Pi - \Pi_e \approx (\Gamma - \Gamma_e) d\Pi/d\Gamma$. В результате преобразований в (12) сформировался безразмерный параметр G , представляющий собой отношение характерного диффузионного времени τ_D к характерному времени движения барьера τ_v :

$$G = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{\tau_D}}{\sqrt{\tau_v}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{d\Gamma}{dC} \sqrt{\frac{v}{D}}.$$

Предполагая, что изучаемая система эволюционирует по сценарию диффузионной кинетики, по экспериментальным данным, приведённым выше, можно оценить значение G . В опытах с каприлатом калия параметр составлял $G \approx 0,19\sqrt{V}$, где V — размерная скорость движения барьеров в мм/мин.

С учётом этих замечаний произведено сравнение теоретических кривых, рассчитанных по формуле (12), с экспериментальными, показанными на рисунке 1б (принимается во внимание только встречное

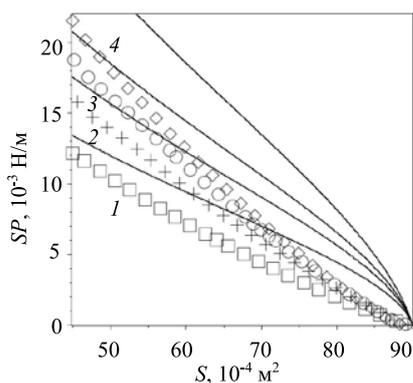


Рис. 4. Изменение поверхностного давления в зависимости от площади поверхности для раствора каприлата калия при различных скоростях движения барьеров v , мм/мин: 10 (кривые 1 и \square); 25 (2 и $+$); 50 (3 и \circ); 100 (4 и \diamond); маркерами показаны экспериментальные, а линиями – теоретические кривые, рассчитанные по формуле (12) при фиксированной молярной концентрации раствора $C_0=0,0036$ моль/л и без учёта конвективного слагаемого

движение барьеров, сжимающее поверхность). На рисунке 4 представлены результаты для разных скоростей движения барьеров, а площадь поверхности для сравнения с экспериментом выражена в размерных единицах. Из рисунка видно, что теоретические результаты плохо коррелируют с экспериментальными данными. С самого начала эволюции системы (график надо рассматривать справа налево) теория предсказывает более быстрое нарастание поверхностного давления из-за надвигающихся барьеров.

4.2. Решение с учётом вынужденной конвекции

Выше получено, что теоретические соотношения без учёта конвективного слагаемого плохо описывают процессы в рассматриваемой системе. Чтобы исправить это, введём величину скорости деформации поверхности:

$$\Theta(t) = \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} = -\frac{v}{1-vt} = \pm \frac{\partial v_x}{\partial x}, \quad (13)$$

где знак «+» относится к растяжению поверхности, а «-» — к сжатию. Как показано в работах Йосса с коллегами [16–20], из-за деформации межфазной поверхности неизбежно возникает конвективный перенос ПАВ вдоль границы и в примыкающем к ней вязком скин-слое. Необходимость введения в уравнения члена, описывающего конвективный перенос, при изучении динамики формирования поверхностной фазы обусловлена также представленными на рисунке 4 экспериментальными результатами. Характерное время изменения поверхности вследствие движения барьеров оказывается много меньше релаксационного времени для любого из исследованных ПАВ (порядка 10^2 сек и 10^4 сек для лаурата и каприлата калия соответственно). Тем не менее, поверхностная концентрация для всех растворов успевает подстроиться под изменение площади, что говорит о наличии более быстрого, чем адсорбция и десорбция, механизма массообмена между объёмной и поверхностной фазами. Таким механизмом оказывается конвективный перенос. Если конвективное слагаемое отбросить, то вычисленные результаты имеют существенное расхождение с экспериментом.

Отметим также, что, как правило, авторы рассматривают специальный закон движения барьеров, который оставляет скорость деформации Θ постоянной. Как видно из формулы (13), при принятом в работе линейном законе движения барьеров (11) скорость деформации меняется во времени, что существенно усложняет задачу.

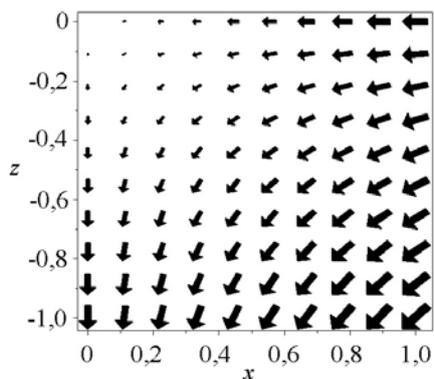


Рис. 5. Качественный вид поля скорости жидкости в момент начала движения барьеров

Используя выражение (13) и уравнение неразрывности, можем оценить поле скоростей, которое образуется при движении сходящихся барьеров:

$$v_x = \Theta(t)x, \quad v_z = -\Theta(t)z. \quad (14)$$

Поле скорости, рассчитанное по формулам (14) в момент начала движения барьеров $t=0$, приведено на рисунке 5. Так как скорость стремится к бесконечности при удалении от межфазной поверхности, то аппроксимация (14) справедлива лишь в тонком приповерхностном слое жидкости.

Учитывая соотношение (14) и рассматривая процессы переноса только вдоль оси z , перепишем уравнение переноса для ПАВ (1) в следующем виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \Theta(t)z \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (15)$$

Дополним уравнение (15) граничным условием, зависящим от адсорбции $\Gamma(t)$:

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \Theta(t)\Gamma = D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (16)$$

Здесь слагаемое в правой части описывает приток ПАВ на поверхность из объёма раствора за счёт диффузии. С учётом того, что в данной системе процесс релаксации на поверхности проходит достаточно быстро, в уравнении (16) можно опустить член, отвечающий за диффузию сурфактанта вдоль поверхности. Второе граничное условие, связывающее поверхностную и объёмную концентрации ПАВ, оставляем прежним — изотерму Ленгмюра (4). Начальное условие (7) также будет прежним.

Принимая во внимание явный вид деформации поверхности при линейном сжатии поверхности (13), запишем уравнения (15) и (16) в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{zv}{1-vt} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (17)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} + \frac{v}{1-vt} \Gamma. \quad (18)$$

Отсюда хорошо видно, что задача, по сравнению с (2), (3), стала сложнее и уже не сводится к простому диффузионному уравнению с его известным формальным решением.

Для интегрирования (17), (18) с граничными и начальными условиями (4), (7) воспользуемся преобразованием, предложенным Левичем [12]. Для этого сделаем следующую замену переменных:

$$\tau = \frac{t}{1-vt}, \quad Z = \frac{z}{1-vt}, \quad (19)$$

которая позволяет свести уравнения (17), (18) к виду:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}, \quad (20)$$

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{\Gamma}{1-vt} \right) = D \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0}. \quad (21)$$

Хорошо видно, что уравнение для объёмной концентрации в результате замены переменных (19) приняло форму классического уравнения диффузии.

Нестационарная краевая задача (20), (21) может быть решена точно с помощью преобразований Лапласа [33]. В результате придём к формально представленному решению, куда искомая функция адсорбции $\Gamma(\tau)$ входит неявным образом:

$$\Gamma(\tau) = (1-vt) \left(\Gamma_e + 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\sqrt{\tau}} (C_0 - C(\tau-\lambda, 0)) d\sqrt{\lambda} + 2v \int_0^{\tau} \Gamma(\tau) d \frac{1}{1-vt} \right). \quad (22)$$

Для разрешения уравнения (22) относительно $\Gamma(\tau)$ можно воспользоваться приёмом, который обсуждался выше. В первом интеграле подынтегральное выражение запишем согласно формуле (9), считая, что процессы адсорбции/десорбции достаточно быстро восстанавливают равновесие в поверхностной фазе при изменении поверхности (имеет место диффузионная кинетика). Второй интеграл заменим приближённым значением в соответствии с теоремой о среднем:

$$\int_0^{\tau} \Gamma(\tau) d \frac{1}{1-vt} \approx \langle \Gamma(\tau) \rangle \left(\frac{1}{1-vt} - 1 \right). \quad (23)$$

Аппроксимация интегралов в (22) даёт возможность выразить функцию $\Gamma(\tau)$ явным образом. Предполагая далее, что отклонения от равновесия малы: $\Pi - \Pi_e \approx (\Gamma - \Gamma_e) d\Pi/d\Gamma$, приходим к конечному выражению для эволюции поверхностного давления:

$$\Delta\Pi(S) = \sqrt{\frac{\pi v}{4D}} \frac{RTC_0\Gamma_\infty^2}{(C_0 + K_2/K_1)^2} \frac{(1-S)}{\sqrt{S}(G\sqrt{S} + \sqrt{1-S})}, \quad (24)$$

где $S(t)$ — по-прежнему безразмерная площадь межфазной поверхности, которая меняется в диапазоне от 1 до 0. С учётом (11) конечная формула (24) может быть выражена через время, однако для целей сравнения с экспериментом удобнее записать её через площадь межфазной поверхности.

Если поверхность сжимается достаточно быстро и параметр $G \gg 1$, то соотношение (24) в начале эволюции становится близким к линейному: $\Delta\Pi(S) \approx (1-S)/S$. В другом предельном случае, когда движение барьеров настолько медленно, что процессы диффузии успевают выровнять концентрацию ($G \ll 1$), получим $\Delta\Pi(S) \approx \sqrt{(1-S)/S}$. В обоих случаях кривая не имеет экстремумов, и поверхностное давление меняется монотонно. В предположении, что изучаемая система эволюционирует по сценарию диффузионной кинетики, по экспериментальным данным для каприлата можно оценить значение параметра G : $G \approx 0,19\sqrt{V}$, где V — размерная скорость движения барьеров в мм/мин, а коэффициент 0,19 имеет размерность (мин/мм)^{1/2}. С учётом этого замечания было произведено сравнение теоретических кривых, рассчитанных по формуле (24), с экспериментальными (см. Рис. 1б). Обобщённые результаты представлены на рисунке 6, где приведены зависимости изменения поверхностного давления от площади поверхности для разных скоростей движения барьеров (площадь поверхности для сравнения с экспериментом выражена в размерных единицах).

Как видно из рисунка 6, для каприлата калия наблюдается отличное согласие экспериментальных и теоретических данных для всех скоростей движения барьеров, задаваемых в эксперименте (результаты можно сравнить с рисунком 4, где представлено диффузионное решение). Как и в эксперименте, для фиксированной концентрации раствора каприлата калия моль/л с ростом скорости движения барьеров значение поверхностного давления увеличивается (Рис. 6). Однако для разных объёмных концентраций сурфактанта в растворе проявляется это по-разному. Как свидетельствует эксперимент, существует такое значение C_0 , для которого приращение поверхностного давления при движении барьеров максимально (см. Рис. 2б). Используя формулу (24), попытаемся выяснить физический смысл появления экстремумов на графиках зависимости максимального значения поверхностного давления от объёмной концентрации раствора ПАВ, приведённых на рисунке 2б. Для этого зафиксируем значение $S = 0,5$, которое соответствует половине пути, проходимого каждым из барьеров (в размерных единицах площадь составит примерно 45 см²), и посмотрим, как экспериментальные точки лягут на теоретическую кривую, скажем, для случая скорости барьера $v = 100$ мм/мин (Рис. 7).

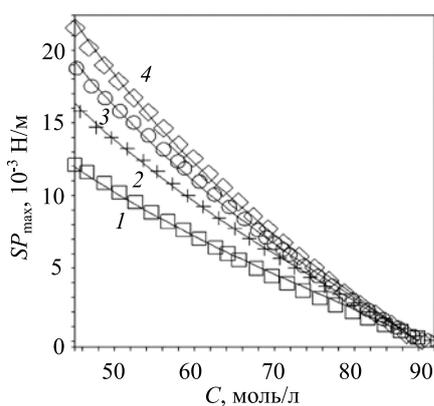


Рис. 6. Изменение поверхностного давления в зависимости от площади поверхности для раствора каприлата калия при различных скоростях движения барьеров v , мм/мин: 10 (кривые 1 и \square); 25 (2 и $+$); 50 (3 и \circ); 100 (4 и \diamond); маркерами показаны экспериментальные, а линиями – теоретические кривые, рассчитанные по формуле (12) при фиксированной молярной концентрации раствора $C_0 = 0,0036$ моль/л и с учётом конвективного слагаемого

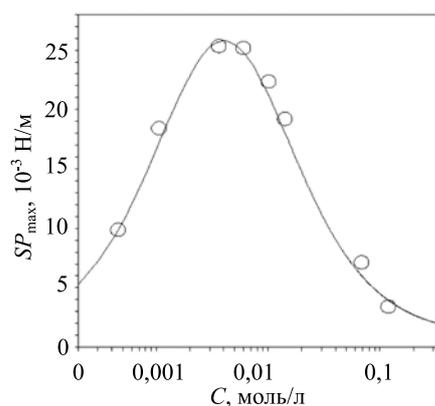


Рис. 7. Зависимости максимального значения изменения давления от объёмной концентрации каприлата калия: кривая, построенная по данным экспериментов, (\circ) и теоретическая, рассчитанная по формуле (23) (сплошные линии) при фиксированной скорости движения барьеров $v = 100$ мм/мин

Дифференцируя формулу (24) по C_0 , получаем значение концентрации, отвечающей максимуму C_e :

$$C_e = \frac{K_2}{K_1} \approx 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \quad (25)$$

Таким образом, максимум кривой соответствует ситуации, когда концентрация сурфактанта в объёме равна константе Ленгмюра–Шишковского: $a = K_2/K_1$. Из изотермы Ленгмюра (4) виден физический смысл константы C_e : она равна такой начальной концентрации сурфактанта в объёме смеси, при которой после установления равновесия монослой заполнен наполовину. Соотношение (25) позволяет оценить из эксперимента отношение коэффициентов адсорбции и десорбции: $K_2 = K_1 C_0 \approx 4,0 \cdot 10^{-3} K_1$. Определить коэффициенты адсорбции и десорбции по отдельности в рамках диффузионной кинетики невозможно, так как априори считается, что диффузионное время заведомо больше характерного адсорбционного времени. Именно при этом предположении получена формула (24).

5. Обсуждение и заключение

Хорошее согласие эксперимента и теории говорит о необходимости учёта конвективного механизма переноса молекул сурфактанта между объёмной и поверхностной фазами. Описанный подход позволил предложить более простой и быстрый метод определения кинетических констант адсорбционно-десорбционных процессов. Особенно это важно для сурфактантов с очень большими временами релаксации, где на построение равновесной изотермы поверхностного натяжения может понадобиться до нескольких недель рабочего времени.

Полученные в работе результаты дают возможность определить вид кинетики рассматриваемого сурфактанта и соотношение важнейших характеристик этого процесса — коэффициентов адсорбции и десорбции. Однако сценарий кинетики можно приблизительно выявить, не проводя сложный математический анализ. Воспользуемся для этого безразмерным параметром

$$R = \frac{\Gamma_\infty^2 \hat{K}_2}{a^2 D}, \quad (26)$$

который представляет собой отношение характерного диффузионного времени к характерному времени адсорбции/десорбции. Если параметр R большой, то кинетика системы имеет диффузионный характер, если маленький, то адсорбционный. О входящих в соотношение (26) величинах можно сказать, что приведённый коэффициент десорбции $\hat{K}_2 = K_2/\Gamma_\infty$ на временах до 20 мс практически не зависит от типа вещества и равняется 100 с^{-1} [2]. Величина насыщения монослоя также очень слабо меняется от вещества к веществу и равна примерно $5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$. Константа Ленгмюра–Шишковского определяется из эксперимента (25). Коэффициент диффузии каприлата калия можно взять равным $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. В итоге получим оценку: $R \approx 2$. Это значит, что каприлат калия, с некоторыми оговорками, можно отнести к веществам, которые подчиняются диффузионной кинетике. Подобный анализ, проведённый для лаурата калия, приводит к большему значению: $R \approx 20$. Дело в том, что максимум кривой у лаурата смещён в сторону меньшей концентрации (Рис. 3). В целом установленные результаты вполне соотносятся с наблюдением Йосса, утверждавшим [2], что поверхностно-активное вещество, состоящее из более тяжёлых молекул одного гомологического ряда, демонстрирует более выраженную диффузионную кинетику.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-31-00251-мол_а, № 16-01-00662, № 14-01-96021р_урал_а) и Министерства образования и науки Пермского края (грант С-26/004.4).

Литература

1. *Dukhin S.S., Kretschmar G., Miller R.* Dynamics of adsorption at liquid interfaces: Theory, experiment, application. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 581 p.
2. *Joos P.* Dynamic surface phenomena. – VSP BV: AH Zeist, the Netherlands, 1999. – 360 p.
3. *Скuryгин Е.Ф., Дильман В.В.* О конвективной неустойчивости Марангони в процессе абсорбции, сопровождающейся объёмной химической реакцией // Теоретические основы химической технологии. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 115-123. (English version [DOI](#)).
4. *Skurygin E.F., Dil'man V.V.* On Marangoni instability during desorption accompanied by evaporation // J. Food Eng. – 2000. – Vol. 43, no. 3. – P. 125-131. [DOI](#)
5. *Schwarzenberger K., Köllner T., Linde H., Odenbach S., Boeck T., Eckert K.* On the transition from cellular to wavelike patterns during solutal Marangoni convection // Eur. Phys. J. Special Top. – 2013. – Vol. 219. – P. 121-130. [DOI](#)

6. Аитова Е.В., Брауун Д.А. Точное решение задачи о хемоконвективной устойчивости двухфазной системы жидкость-газ в присутствии адсорбируемого реагента // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2013. – № 4. – С. 5-17.
7. Scriven L.E., Sternling C.V. On cellular convection driven by surface tension gradients: effects of mean surface tension and surface viscosity // J. Fluid Mech. – 1964. – Vol. 19, no. 3. – P. 321-340. DOI
8. Kostarev K.G., Levitov V.L., Romanov V.V., Shmyrov A.V., Viviani A. Experimental study of surfactant transfer in fluid systems in microgravity conditions // Acta Astronaut. – 2010. – Vol. 66, no. 3-4. – P. 427-433. DOI
9. Kretzschmar G., Miller R. Dynamic properties of adsorption layers of amphiphilic substances at fluid interfaces // Adv. Colloid Interfac. – 1991. – Vol. 36. – P. 65-124. DOI
10. Gibbs J.W. The collected works of J. Willard Gibbs. – London, New Haven: Yale University Press, 1957. – 288 p.
11. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol. 40, no. 9. – P. 1361-1403. DOI
12. Левуш В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: АН СССР, 1952. – 538 с.
13. Ward A.F.H., Tordai L. Time-dependence of boundary tensions of solutions: I. The role of diffusion in time effects // J. Chem. Phys. – 1946. – Vol. 14. – P. 453-461. DOI
14. Miller R. Beschreibung der Ad- und Desorptionsvorgänge bei der Kompression von löslichen Tensidadsorptionssschichten // Colloid & Polymer Sci. – 1983. – Vol. 261, no. 5. – P. 441-444. DOI
15. Van Voorst Vader F., Erkens Th.F., van den Tempel M. Measurement of dilatational surface properties // Trans. Faraday Soc. – 1964. – Vol. 60. – P. 1170-1177. DOI
16. Joos P., Van Uffelen M. Adsorption kinetics with surface dilatation: 1. Desorption of slightly soluble monolayers at constant surface pressure // J. Colloid Interf. Sci. – 1993. – Vol. 155, no. 2. – P. 271-282. DOI
17. Van Uffelen M., Joos P. Adsorption kinetics with surface dilatation: 2. The steady state dynamic surface tension by compressing an adsorbed soluble monolayer with a constant dilatation rate // J. Colloid Interf. Sci. – 1993. – Vol. 158, no. 2. – P. 452-459. DOI
18. Van Uffelen M., Joos P. Adsorption kinetics with surface dilatation: 3. Adsorption to a surface expanded with a constant dilatation rate // Colloid Surface A. – 1994. – Vol. 85, no. 2-3. – P. 107-118. DOI
19. Van Uffelen M., Joos P. Adsorption-kinetics with surface dilatation: 4. Peak-tensiometry-adsorption to a linearly expanded surface // Colloid Surface A. – 1994. – Vol. 85, no. 2-3. – P. 119-125. DOI
20. Joos P., Van Uffelen M. Adsorption kinetics with surface dilatation: 5. Transient surface tensions of an adsorbed monolayer during compression at a constant dilatation rate // Colloid Surface A. – 1995. – Vol. 100. – P. 245-253. DOI
21. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. – М.: Мир, 1986. – 375 с.
22. <http://www.bioline.scientific.com/product/langmuir-troughs-langmuir-blodgett-troughs/> (дата обращения: 01.09.2016).
23. Луцки А.И., Мизев А.И., Брауун Д.А. Изучение динамики формирования поверхностной фазы в многокомпонентных растворах ПАВ на основе барьерной системы Ленгмюра–Блоджетт с весами Вильгельми // XVII Зимняя школа по механике сплошных сред: Сб. статей, Пермь, 27 февраля – 3 марта 2011. – 1 CD ROM. – С. 386-394.
24. Брауун Д.А., Мизев А.И., Трофименко А.И. Динамика формирования адсорбированной плёнки на поверхности многокомпонентных растворов ПАВ // Конвективные течения. – 2011. – № 5. – С. 61-77.
25. Трофименко А.И., Мизев А.И., Брауун Д.А. Investigation of the dynamics of a surface phase formation in multicomponent solutions of surfactants // XL Summer School-Conference «Advanced Problems in Mechanics» (APM2012), 2-8 July 2012, St. Petersburg. – С. 386-394.
26. Мизев А.И., Пеленёва И.М., Брауун Д.А., Шмыров А.В., Трофименко А.И., Лысенко С.Н. Исследование поверхностных свойств и динамики образования поверхностной фазы в многокомпонентных растворах поверхностно-активных веществ // Сборник статей. – Пермь: ПИЦ УрО РАН, 2013. – С. 14-22.
27. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface // J. Am. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57, no. 6. – P. 1007-1022. DOI
28. Blodgett K.B. Built-up films of barium stearate and their optical properties // Phys. Rev. – 1937. – Vol. 51, no. 11. – P. 964. DOI
29. Chechel O.V., Nikolaev E.N. Devices for production of Langmuir–Blodgett films – review // Instrum. Exp. Tech. – 1991. – Vol. 34, no. 4. – P. 750-762.
30. McBain J.W., Sierichs W.C. The solubility of sodium and potassium soaps and the phase diagrams of aqueous potassium soaps // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1948. – Vol. 25, no. 6. – P. 221-225. DOI
31. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1967. – 182 с.
32. Братухин Ю.К., Макаров С.О. Межфазная конвекция. – Пермь: ПГУ, 1994. – 328 с.
33. Hansen R.S. The theory of diffusion controlled absorption kinetics with accompanying evaporation // J. Phys. Chem. – 1960. – Vol. 64, no. 5. – P. 637-641. DOI

References

1. Dukhin S.S., Kretzschmar G., Miller R. *Dynamics of adsorption at liquid interfaces: Theory, experiment, application*. Amsterdam: Elsevier, 1995. 581 p.
2. Joos P. *Dynamic Surface Phenomena*. VSP BV: AH Zeist, the Netherlands, 1999. 360 p.
3. Skurygin E.F., Dil'man V.V. Marangoni convective instability during absorption accompanied by a bulk chemical reaction. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2006, vol. 40, no. 2, pp. 103-110. DOI
4. Skurygin E.F., Dil'man V.V. On Marangoni instability during desorption accompanied by evaporation. *J. Food Eng.*, 2000, vol. 43, no. 3, pp. 125-131. DOI
5. Schwarzenberger K., Kollner T., Linde H., Odenbach S., Boeck T, Eckert K. On the transition from cellular to wavelike patterns during solutal Marangoni convection. *Eur. Phys. J. Special Top.*, 2013, vol. 219, no. 1, pp. 121-130. DOI
6. Aitova E.V., Bratsun D. Exact solution of chemoconvective stability problem of two-phase liquid-gas system in presence of adsorbed reagent. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2013, vol. 4, pp. 5-17.

7. Scriven L. E., Sternling C. V. On cellular convection driven by surface tension gradients: effects of mean surface tension and surface viscosity. *J. Fluid Mech.*, 1964, vol. 19, no. 3, pp. 321-340. [DOI](#)
8. Kostarev K.G., Levto V.L., Romanov V.V., Shmyrov A.V., Viviani A. Experimental study of surfactant transfer in fluid systems in microgravity conditions. *Acta Astronaut.*, 2010, vol. 66, no. 3-4, pp. 427-433. [DOI](#)
9. Kretzschmar G., Miller R. Dynamic properties of adsorption layers of amphiphilic substances at fluid interfaces. *Adv. Colloid Interfac.*, 1991, vol. 36, pp. 65-124. [DOI](#)
10. Gibbs J.W. *The collected works of J. Willard Gibbs*. London, New Haven: Yale University Press, 1957. 288 p.
11. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, no. 9, pp. 1361-1403. [DOI](#)
12. Levich V.G. *Physicochemical hydrodynamics*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.
13. Ward A.F.H., Tordai L. Time-dependence of boundary tensions of solutions: I. The role of diffusion in time effects. *J. Chem. Phys.*, 1946, vol. 14, pp. 453-461. [DOI](#)
14. Miller R. Beschreibung der Ad- und Desorptionsvorgänge bei der Kompression von löslichen Tensidadsorptionsschichten [Description of adsorption and desorption processes in the compression of soluble surfactant adsorption layers]. *Colloid & Polymer Sci.*, 1983, vol. 261, no. 5, pp. 441-444. [DOI](#)
15. Van Voorst Vader F., Erkens Th.F., Van den Tempel M. Measurement of dilatational surface properties. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, vol. 60, pp. 1170-1177. [DOI](#)
16. Joos P., Van Uffelen M. Adsorption kinetics with surface dilatation: 1. Desorption of slightly soluble monolayers at constant surface pressure. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1993, vol. 155, no. 2, pp. 271-282. [DOI](#)
17. Van Uffelen M., Joos P. Adsorption kinetics with surface dilatation: II. The steady state dynamic surface tension by compressing an adsorbed soluble monolayer with a constant dilatation rate. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1993, vol. 158, no. 2, pp. 452-459. [DOI](#)
18. Van Uffelen M., Joos P. Adsorption kinetics with surface dilatation: 3. Adsorption to a surface expanded with a constant dilatation rate. *Colloid Surface A*, 1994, vol. 85, no. 2-3, pp. 107-118. [DOI](#)
19. Van Uffelen M., Joos P. Adsorption-kinetics with surface dilatation: 4. Peak tensiometry-adsorption to a linearly expanded surface. *Colloid Surface A*, 1994, vol. 85, no. 2-3, pp. 119-125. [DOI](#)
20. Joos P., Van Uffelen M. Adsorption kinetics with surface dilatation: 5. Transient surface tensions of an adsorbed monolayer during compression at a constant dilatation rate. *Colloid Surface A*, 1995, vol. 100, pp. 245-253. [DOI](#)
21. Rowlinson J.S., Widom B. *Molecular theory of capillarity*. Oxford: Clarendon Press, 1982. 327 p.
22. <http://www.bioline.scientific.com/product/langmuir-troughs-langmuir-blodgett-troughs/> (accessed 01 September 2016).
23. Lutsik A.I., Mizev A.I., Bratsun D.A. *XVII Winter School of Continuum Mechanics*, 27 February – 3 March 2011. 1 CD ROM, pp. 386-394.
24. Bratsun D.A., Mizev A.I., Trofimenko A.I. Dynamics of formation of adsorbed film on the surface of multicomponent solutions of surfactants. *Konvektivnyye techeniya – Convective flows*, 2011, no. 5, pp. 61-77.
25. Trofimenko A.I., Mizev A.I., Bratsun D.A. XL Summer School-Conference «Advanced Problems in Mechanics» (APM2012), 2-8 July 2012, St. Petersburg. Pp. 386-394.
26. Mizev A.I., Peleneva I.M., Bratsun D.A., Shmyrov A.V., Trofimenko A.I., Lisenko S.N. *Proceedings*, Perm Science Center of UB RAS, 2013. Pp. 14-22.
27. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, vol. 57, no. 6, pp. 1007-1022. [DOI](#)
28. Blodgett K.B. Built-up films of barium stearate and their optical properties. *Phys. Rev.*, 1937, vol. 51, no. 11, p. 964. [DOI](#)
29. Chechel O.V., Nikolaev E.N. Devices for production of Langmuir–Blodgett films – review. *Instrum. Exp. Tech.*, 1991, vol. 34, no. 4, pp. 750-762.
30. McBain J.W., Sierichs W.C. The solubility of sodium and potassium soaps and the phase diagrams of aqueous potassium soaps. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1948, vol. 25, no. 6, pp. 221-225. [DOI](#)
31. *Short manual of physicochemical values*, ed. by K.P. Mishchenko and A.A. Ravdel. Leningrad: Khimiya, 1967. 182 p.
32. Bratukhin Yu.K., Makarov S.O. *Mezhfaznaya konveksiya* [Interfacial convection]. Perm State University, 1994. 328 p.
33. Hansen R.S. The theory of diffusion controlled absorption kinetics with accompanying evaporation. *J. Phys. Chem.*, 1960, vol. 64, no. 5, pp. 637-641. [DOI](#)

Поступила в редакцию 20.05.2016; опубликована в электронном виде 12.09.2016

Сведения об авторах

Мизев Алексей Иванович, кфмн, доц., снс, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; e-mail: alex_mizev@icmm.ru

Брацун Дмитрий Анатольевич, дфмн, зав. каф., Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614990, Пермь, ул. Профессора Поздеева, д. 11; e-mail: dmitribratsun@rambler.ru

Шмырова Анастасия Ивановна, инж.-исслед., ИМСС УрО РАН; e-mail: lutsik@icmm.ru