

A HABOK ALAPVETŐ TULAJDONSÁGAINAK TANULMÁNYOZÁSA
Doktori értekezés

Készítette: DORMÁN József okl. vegyész
Készült: OKGT. Nagyalföldi Kutató-és Feltáró Üzem
S z o l n o k
1 9 7 3.

Diss. B 912



KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton mondok köszönetet az OKGT.Nagyalföldi Kutató-és Feltáró Üzem vezetőinek, hogy lehetővé tették dolgozatom elkészítését, Dr Szántó Ferenc docens urnak és Dr Balázs János adjunktus urnak a téma kiválasztásával és feldolgozásával kapcsolatos mindenkori, segítő munkájukért.

TARTALOMJEGYZÉK

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1./ Bevezetés	1
2./ A habképződés elmélete	3
3./ A habfilmek termodinamikája	12
4./ A habok szerkezete	19
5./ A habfilmekben ható tényezők	22
5.a Viskozitás	22
5.b Elaszticitás	24
5.c Permeabilitás	27
5.d Felületi transzport	31
5.e Kölcsönhatási tényezők	32
6./ A hab stabilitása	37
7./ A drainage kinetikája	48
8./ A habok diszperzitásfokának változása	56

II. A KISÉRLETI MUNKA CÉLJA, MÉRÉSI MÓDSZEREK

1./ A habok tanulmányozásának célja	63
2./ A vizsgált felületaktív anyagok	65
3./ Mérési metodika	68

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

1./ A felületaktív anyag adszorpciója a folyadék-gáz határfelületen	73
2./ A habok stabilitása	80
3./ A drainage kinetikai tanulmányozása	86
3.1 A felületaktív anyag koncentrá- ciójának hatása	87
3.2 A habképző oldat viszkozitásá- nak hatása	96.
3.3 A hőmérséklet hatása	100

4./ A habok diszperzításfokának változása	103
IV. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE	109
V. ÖSSZEFOGLALÁS	122

IRODALOMJEGYZÉK

TÁBLÁZATOK

ÁBRÁK

I. IRODAIMI ÁTTEKINTÉS

1. Bevezetés

A habok képződésével, stabilizálásával és inhibitálásával foglalkozó rendkívül széleskörű tudományos kutató munka, amelynek úttörői Plateau, Gibbs és Marangoni voltak, a legkülönbözőbb jelenségeket igyekeznek e problémakörön belül - gyakran más és más nézőpontból - megvilágítani.

E közel egy évszázados tudományos tevékenység legjellegesebb reprezentánsai között Harkins, Derjagin, Schulman, Teorell, Dervichian, McBain nevét kell elsősorban megemlíteni.

A habokról szerzett információink eredete alapvetően kettős. Részben a tudományos kutatás eredményei, amelyek a habok szerkezetére, képződésük és stabilitásuk feltételeire adnak többé-kevésbé kvantitatív értékű felvilágosítást, másrészt a gyakorlati út - többnyire az ipari eredmények - rámutatva az előállítás vagy inhibitálás módjaira, technológiájára. Közismert, hogy minden hab egymáshoz kapcsolódó vékony filmekből áll. Ezért a habokkal kapcsolatos jelenségek megismerésének kulcskérdése a filmek tulajdonságainak, viselkedésének tanulmányozása. Klasszikus munkájában / 1 / Langmuir írta le, hogy a felületaktív anyag molekuláiból, orientált molekuláris film adszorbeálódik a gáz-folyadék határfelületen.

A hab természetét a hablamella két oldalán elhelyezkedő felületi film /monolayer/ tulajdonságai határozzák meg. A felületi filmek tulajdonságaival foglalkozó tudományos munka nagymértékben elősegíti a habok viselkedésének általános megértését.

A habok közvetlen tanulmányozásában nagy nehézséget jelent, hogy az irodalomban található adatok nem, vagy csak körülményesen korrelálhatók, s bár az adott kísérleti körülmények között a rendszerre jellemzők, nem tekinthetők kvantitatív értékeknek.

Általában csak rendkívül komplex vizsgálati anyag összeállítása alkalmas a probléma megbízható elemzésére.

Számos gyakorlati feladat megoldásában lehet szükség a habképződés elősegítésére, vagy éppen megakadályozására. Mindkét probléma megoldása lényegében ugyanazon tényezők, törvényszerűségek megismerése útján realizálható.

A közel egy évszázada tartó kutatás sok, nagyjelentőségű technológiai újdonságot nyújtott az iparnak is.

A mosószergyártás, a kozmetika és gyógyszerészet számos kérdésében, a szelektív elválasztási módszer a habflotálás kidolgozásában, tűzoltóhab előállításában, stb.

A kőolajiparban a hab, mint rendkívül alacsony fajsúlyú, stabil öblítőközeg, s mint az olajkinyerést fokozó hatékony kiszorító közeg is alkalmazást nyert.

A habokkal kapcsolatos ismeretanyag bővítésének és a különböző tényezők elméleti megközelítésének aktualitását számunkra az öblítőközegként való felhasználásra vonatkozó tervek jelentik.

2. A habképződés elmélete

A hab olyan kolloid diszperz rendszer, amelyben a folyadék a folytonos, a gáz a nemfolytonos fázis.

A nagy folyadék-gáz határfelület nagy felületi szabadenergiát jelent, ezért a habok mind termodinamikai, mind gyakorlati szempontból instabil rendszerek.

A habképződés tárgyalása előtt célszerű magát a hab fogalmát pontosítani. Általános értelemben a habon olyan rendszert értünk, amelyben nagy a gáz-folyadék arány, így a folyadék a gázbuborékokat elválasztó vékony filmek alakjában van jelen. Ezért a folyadékban diszpergált kevés gáz esetén - az emulziókkal való analógia nyomán - inkább gáz-emulzióról beszélünk. Ha a gázbuborékok szilárd közegben vannak a szilárd-hab elnevezést alkalmazzuk /poliuretán-, kovasav-, platinahab/.

A háromfázisu habokban a folyadék és gáz mellett szilárd komponens is található.

A habok további osztályozására a legalkalmasabb a Manegold által bevezetett terminológia / 2 /, amely szerint:

- ha a hab elegendő mennyiségű folyadékot tartalmaz, hogy a buborékok egymástól függetlenek legyenek, akkor gömbhabot /kugelschaum/ kapunk;
- az olyan habot, amelyben a buborékok keresztmetszete sokszög, mert a felületi filmek lényegében közös hárttyává egyesültek, poliéderhaboknak /polyeserschaum/ nevezzük;
- a nagy buborékokat elválasztó rendkívül vékony filmek merev, "üreges" szerkezetet, fóliahabot /folienschaum/ képeznek.

A habok képződése és stabilitása a folyadék-gáz határfelületen képződő film léteéhez van kötve. Ez az oka, hogy sem a tiszta folyadékok, sem a telített oldatok nem képeznek stabil habot, mert nincs különbség a felület és a folyadékfázis összetétele között.

A különböző habok élettartama jelentősen változik.

A legkevésbé stabil habok az anorganikus elektrolitok telítetlen oldataiból képezhetők. Ezen habokban a fázishatáron a jelentékeny molekulaorientáció és intermolekuláris kölcsönhatások következtében kvázikristályos réteg képződik.

Glejm és Hentov vizsgálatai szerint a stabilitás az ionok hidratációs energiájának függvénye / 3, 4 /.

E jelenség kétségtelenül kapcsolatos a szolvát-adszorpciós réteg szilárdságával. A kísérleti adatokból számítani tudtuk a film entalpiáját, s erre $\Delta H = 5,95$ Kcal/mol adódott, ami megfelel vízben a H-híd kötések energiájának.

A másik végletet a habképző felületaktív anyagok oldatai jelentik, amelyek molekulái egy apoláros és egy poláros részből állnak. Lehetnek nemionosok /pl. alkil-poliglikoléterek/, anionosak /pl. alkilszulfátok/ vagy kationosak /pl. kvaterner ammóniumsók/. S nyilván e két véglet között teljes átmenet létezik.

A legtöbb tudományos munka a vizes közegben képezett habokkal foglalkozik, s kevesen tanulmányozták a habképződést organikus oldószerekben. Adam / 5 / szerint nem következik be jelentős pozitív adszorpció organikus oldószerekben, mivel a kölcsönhatási erők a szénhidrogén csoportok között sokkal kisebbek, mint az egyéb csoportok között.

Bár organikus közegben is képződhet számottevő térfogatú és stabilitású hab / 6 /, a molekulaszervezet, orientáció és fizikai tulajdonságok mélyebb megismerése szükséges e téren. Ugy tűnik - logikai egyezésben a fentiekkel -, hogy a nagyobb felületi feszültségű oldószer alkalmasabb habképzésre.

Mivel gyakorlati szempontból a vizes közegben felületaktív anyagokkal képezett habok birnak legnagyobb jelentőséggel, a továbbiakban csak ezzel foglalkozunk.

A habképződés során az oldatok az extrém mértékben megnövelt felület miatt egy termodinamikailag instabil rendszert képeznek, s az, hogy bizonyos esetekben mégis hosszabb ideig fenn tudnak maradni - gyakorlatilag csak ezeket tekintjük haboknak - azért van, mert megfelelnek bizonyos követelményeknek. Mivel a habképződés elsőrendűen a felület növekedésével jár, úgy tűnik, hogy ez olyan folyadékok tulajdonsága, amelyek felületi feszültsége alacsony. Az azonban korán bebizonyosodott, hogy tiszta folyadékok nem képezhetnek stabil habot, bármilyen a felületi feszültségük. A stabil hab képződéséhez a felületi feszültséget csökkentő anyag szükséges.

Mivel azonban a felületi feszültség csak befolyásolja, de nem határozza meg a habképző képességet, valószínű, hogy egy vele összefüggő tulajdonság játszik fontos szerepet.

A habfilm nem homogén, hanem két felületi /monolayer/ film között bizonyos vastagságú oldatréteg helyezkedik el.

A felületaktív anyagoknak a folyadék-gáz határfelületen történő adszorpciója monomolekuláris filmet hoz létre. A felületi film képződése és tulajdonságai alapvető szerepet játszanak a habképződésben.

A felületaktív anyag adszorpciója a felületbe nem pillanatszerű, s az adszorpció egyensúly elérése a körülmények függvénye. Mivel az adszorpció a felületi feszültség csökkenését eredményezi, a felületi feszültség időfüggésének meghatározása alkalmas az adszorpció kinetika tanulmányozására. Az adszorpció egyensúly elérése sokkal lassabb, mint az a diffúziós folyamat alapján várható lenne. Ezért egy energiagátat kell feltételezni, amely szabályozza az adszorpció folyamatot. Az adszorpció energia számítható az Arrhenius egyenletből, ha a sebességi állandó ismert különböző hőmérsékleten.

A sebességi állandó meghatározható a felületi feszültség dinamikus körülmények közötti mérése útján.

Nyilván az egyensúlyi felületi feszültség az egyensúlyi felületi adszorpció eléréséhez tartozik.

Konstans hőmérsékleten:

$$\ln/\gamma_t - \gamma_e/ = \ln/\gamma_o - \gamma_e/ - kt \quad 2.1$$

ahol: γ_t - a dinamikus felületi feszültség,
 γ_e - az egyensúlyi felületi feszültség,
 γ_o - a víz felületi feszültsége.

Gutler és Netzel azt találta / 7 /, hogy Triton X-100 esetén, egy meghatározott koncentráció értéktől a sebességi állandó ugrásszerűen megnő, s ettől kezdve az adszorpció energia is lényegében állandó marad. Ez a "kritikus" koncentráció azonban közel tizszerese a cmc-nek. Az adszorbeálódott /egyensúlyi/ film állapotát meghatározó legfőbb tényezők a hőmérséklet / T / a felületi nyomás / Π /, a felület nagysága / A / és a felületaktív anyag molekuláinak száma.

Ha a molekulák között nincs kölcsönhatás, úgy Stauff
szerint / 8 /:

$$\Pi = \frac{1}{A_0} kT \ln \frac{A}{A - A_0} \quad 2.2$$

Itt A_0 a felületaktív anyag molekula felületigénye a
legszorosabb illeszkedéskor.

Egyszerűsítéssel - ez a Gibbs egyenletből is levezethető
- kapjuk, hogy:

$$\Pi A = kT \quad 2.3$$

Miután az analógia a tökéletes gáz állapotegyenletével
nyilvánvaló, a felületi film állapotegyenletének neve-
zük. Hogy a film az "ideális" gáz állapotában van, az
azt jelenti, hogy a molekulák igyekeznek statisztikusan
kitölteni a rendelkezésre álló "kétdimenziós teret".
Mivel kölcsönhatás a molekulák között mindig fellép, he-
lyesebb a Van der Waals egyenlettel analóg forma alkal-
mazása. A molekulákat egymáshoz kényszerítő keresztirá-
nyú erő hatására végül "kondenzált állapot" lép fel.
Az / 2.3 / egyenlet minden hőmérsékletre olyan izotermát
jelent, amelynek vízszintes szakasza a kondenzált fázis
jelenlétének felel meg.

Ez "folyékony" vagy "szilárd" halmazállapotot is jelöl-
het. Előfordulhat, hogy a hidrofil és hidrofób rész nem
azonos állapotba kerül, ekkor "expandált állapot" - ról
beszélünk. A felületi film fizikai állapota fontos sze-
repet játszik a habképzésben.

A kolloid rendszerek képzése kondenzációval vagy disz-
pergálással történik. A haboknál alkalmazott módszer
általában a diszpergálás.

Számos eszközt és módszert alkalmaznak a laboratóriumokban és az iparban e célra.

A módszerek egyik csoportja mechanikus, a másik pneumatikus. Leggyakrabban a pneumatikus módszert alkalmazzák, vagyis kapillárison, perforált lemezen, vagy porózus anyagon /amely kapillárisok tömegének tekinthető/ át gázt bocsátanak felületaktív anyag oldatába. A kapillárison történő buborékképződés jól ismert, kvantitatíve leírt folyamat, hiszen a maximális buboréknyomás módszerét alkalmazzák a folyadékok felületi feszültségének meghatározására. Itt azonban a gáz áramlási sebessége igen kicsi, a habképzésnél viszont gyors, sokkal dinamikusabb viszonyok uralkodnak.

Sasvári, Hites, Blickle kitűnő tanulmánya részletesen elemzi a buborékképződés fizikai alapjait / 9 /.

A kapillárison képződő buborék gömbalakú, mivel így a legkisebb a felület-térfogat arány.

A képződő buborékre két erő hat:

- az adhezív erő P_a /, amely a leszakadás pillanatában arányos a folyadék felületi feszültségével γ / és a kritikus buborékátmérővel d_k /;
- valamint a felhajtóerő P_f /, amely a buboréktérfogat és fajúlykülönbség $\Delta \rho$ / függvénye:

$$P_a = \gamma d_k \pi \quad \text{ill.} \quad P_f = \frac{\pi}{12} d_k^3 \Delta \rho \quad 2.4$$

A leszakadás pillanatában a két erő egyenlő, így d_k értéke:

$$d_k = \sqrt{\frac{12\gamma}{\Delta \rho}} \quad 2.5$$

A képződő buborék az oldat felszínére, majd fölé emelkedik, s folyamatos gázbevezetésnél haboszlop képződik az oldat felett. A buborékokat elválasztó film két oldalán a felületaktív anyag monomolekuláris filmje foglal helyet / 1. ábra /.

A képződő haboszlopban két szimultán folyamat megy végbe. A buborékok v_b sebességgel felfelé mozognak, a buborékok közötti folyadék v_f sebességgel lefelé áramlik. E. Rubin / 10 / szerint a folyadék térfogataránya a habban / f /, a buborékátmérő / d / és v_b között a következő összefüggés áll fenn:

$$fd^2 = K \frac{v_b}{D_o^{0.2}} \quad 2.6$$

ahol: $D_o^{0.2}$ - az u.n. fal-hatás / D_o a haboszlop átmérője /.

A / 2.5 / egyenlet szerint a buborékátmérő egyenesen arányos a felületi feszültséggel.

A buborék képződésekor a nyomás nő, amíg a buborék alakja félgömb nem lesz - ez ismert a felületi feszültség meghatározásból - utána a buborék expandál s a felületi feszültség nő. A buborék leszakadásának ideje - s így mérete is - a felületaktív anyag molekulái mobilitásának függvénye.

Okun és Baar / 11 / azt tapasztalták, hogy tiszta vízben ha 20 sec-ként több mint egy buborék /levegő/ képződik, a buborékméret nagymértékben nő az áramlási sebességgel, az alatt konstans marad.

A felületaktív anyag /alkilszulfát és alkilarilszulfát/ esetén - minden koncentrációnál - minél hosszabb a buborékképződés ideje annál kisebb a buborék térfogata.

Ez azt mutatja, hogy a felületi feszültség az idővel csökken és végül egyensúlyi értéket ér el. Minél nagyobb a felületaktív anyag koncentrációja, annál gyorsabban éri el az egyensúlyt. Tehát a gáz áramlási sebességének növekedése növeli a képződött buborékok méretét.

Ez azonban nem lehet nagyobb mint két szomszédos kapilláris középpontjának távolsága. Igen fontos tényező az oldat felületi feszültségének időfüggése, s a felület expanziójának sebessége.

Viszonylag nagy azon anyagoknak a száma, amelyek segítségével többé-kevésbé stabil habot lehet előállítani.

Nehéz viszont logikus összefüggést megállapítani a habképző képesség és a kémiai szerkezet között.

Schick, Beyer / 12 /, továbbá Walling / 13 / nemionos felületaktív anyag homológok vizsgálatakor azt találta, hogy a habképzőképesség és a habstabilitás is maximumot mutat egy kritikus HLB értéknél. Nagyon valószínű, hogy ez általános szempont, tehát minden hamológ sorra vonatkozik. A habképző képesség az egyedileg képződött buborékok stabilitásának függvénye, amely a felületi film fiziko-kémiai tulajdonságaitól függ.

A habképző anyag minden esetben felületaktív.

A felületi feszültség csökkenése kedvező tényező a diszpergált buborék stabilitása szempontjából. Az alacsony felületi feszültség önmagában még nem feltétlenül jelent habképzésre való alkalmasságot. Ritka azonban az az eset, hogy egy felületaktív anyag kémiai felépítésében összesítse az ideálisan megfelelő feltételeket, így mindig fennáll a reális lehetőség, hogy egy alkalmasan megválasztott harmadik anyag hozzáadása javítja a habképzőképességet.

Schick és Fowkes / 14 / illetve Sawyer és Fowkes / 15 / szerint az ionos felületaktív anyagok oldatainak habképző képességét azok a felületaktív anyagok növelik nagymértékben, amelyek leginkább képesek csökkenteni a kritikus micellakonzentrációt. Az adalék beépül a micellákba, illetve a felületi filmbe, megnöveli a kölcsönhatásokat. A kevert monomolekuláris filmben specifikus kölcsönhatás lép fel a habképző anyag és az adalék molekulái között s ez meghatározott molaránynál éri el a maximális értéket. A habképző képesség függvénye a felületi feszültségnek, így a cmc alatt nő a koncentrációval, s extrapolálható egy koncentrációérték, amelytől kezdődően egyáltalán lehetséges a habképzés.

Habár igen gyakran szükséges stabil hab előállítása, legalább annyira fontos lehet más esetekben a megszüntetése.

Az inhibitorok mind nemionosak /alkoholok, amidok, zsírsavészterek, foszfátészterek, stb./.

A hatásmechanizmus különböző lehet. Csökkenthetik a micellaképződést, megnövelhetik a folyadékkelkülönülés /drainage/ sebességét, meggyorsíthatják az egyensúlyi felületi feszültség elérését.

3. A habfilmek termodinamikája

A habok képződésével és stabilitásával kapcsolatban számos elmélet ismeretes / 16, 17 /. A probléma termodinamikai megközelítéséhez induljunk ki abból a közismert tényből, hogy sem a tiszta folyadékok, sem a telített oldatok nem képezhetnek habot. Ez szükségszerűvé teszi, hogy feltételezzük egy felületi film /akár pozitív akár negatív koncentrációgradiens/ létezését a folyadék-gáz határfelületen.

A felületi filmre jellemző felületi koncentráció-többlet és az oldat koncentrációja közötti összefüggést a Gibbs egyenlet adja meg:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad 3.1$$

Elvileg tehát a hab összeesne, ha ezt a felületi filmet eltávolítanánk, s a középen elhelyezkedő oldatréteg molekulái elég gyorsan nem pótolnák. Ha az egységnyi felületi film eltávolításának energiája ΔF_a és a felület A , akkor a hab kollapszusának aktiválási energiája $A \cdot \Delta F_a$. Ha a felület nagysága csak kevésbé függ az oldat tulajdonságaitól, akkor a hab élettartama közvetlenül ΔF_a -val lesz arányos. Ha a felületaktív anyag aktivitása a felületben a_0 , az oldatban pedig a , akkor egy mol felületaktív anyag felületből történő eltávolításának energiája ΔF_1 :

$$\Delta F_1 = RT \ln \frac{a_0}{a} \quad 3.2$$

s nyilván az egységnyi felület eltávolításának energiája:

$$\Delta F_a = \Gamma \Delta F_1 \quad 3.3$$

Felületaktív anyagok esetén:

$$a_o > a ; \quad \Gamma > 0 \quad \text{és} \quad \Delta F_1 > 0 \quad 3.4$$

Nem felületaktív anyagok esetén viszont:

$$a_o < a ; \quad \Gamma < 0 \quad \text{és} \quad \Delta F_1 < 0 \quad 3.5$$

Láthatóan ΔF_a mindkét esetben pozitív, ezért lehetséges a habképződés felületaktív és inaktív anyagok oldataiból is. Tiszta folyadékokra és telített oldatokra viszont:

$$a_o = a ; \quad \Gamma = 0 \quad \text{és} \quad \Delta F_1 = 0 \quad 3.6$$

vagyis:

$$\Delta F_a = 0 \quad 3.7$$

ΔF_a vagy ΔF_1 exakt számításához a hozzájuk tartozó értékek pontos ismerete szükséges, ami legtöbbször komoly nehézségekbe ütközik.

A Gibbs egyenlet:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d \gamma}{d \ln a} \quad 3.8$$

több komponens esetén feltételezve, hogy:

$$a = a_1 + a_2 + a_3 + \dots \quad 3.9$$

ahol:

$$a_1 = x_1 a; \quad a_2 = x_2 a; \quad a_3 = x_3 a \quad \dots\dots\dots 3.10$$

a következőképpen módosul:

$$-d\gamma = RT/\Gamma_1 d\ln x_1 a + \Gamma_2 d\ln x_2 a + \Gamma_3 d\ln x_3 a + \dots/ \quad 3.11$$

Mivel azonban a teljes koncentráció megváltozása esetén is x_1 konstans marad:

$$d\ln x_1 a = d\ln a \quad 3.12$$

ezért:

$$-d\gamma = RT d\ln a / \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \dots\dots\dots/ \quad 3.13$$

végülis:

$$-d\gamma = RT \Gamma d\ln a \quad 3.14$$

ahol természetesen:

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \dots\dots\dots 3.15$$

A szimmetrikus folyadékfilm /pl.habfilmek/ stabilitásával kapcsolatos termodinamikai megfontolások tárgyalásánál induljunk ki abból, hogy a filmképződés a felület, s ezzel a felületi szabadenergia nagymértékű növekedésével jár együtt / 18 - 24 /. E szempontból vegyük azt az esetet, amikor a rendszert négy komponens /viz, gáz, felületaktiv anyag, elektrolit/ alkotja.

A rendszer szabadenergiája / F / a habfilmben, függ a hőmérséklettől / T /, a rendszer térfogatától / V /, a megnövekedett felület nagyságától / A / és az egyes komponensek részecskeszámától / N /.

Az összefüggés differenciális alakban:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{i=1}^4 \mu_i dN_i \quad 3.16$$

Ahol:

- S - a rendszer entrópiája,
- P - a nyomás /a filmtől igen nagy távolságban/,
- σ - a felületi feszültség a filmben,
- μ_i - az i -ik komponens kémiai potenciálja.

A felületaktív anyagra és az elektrolitra, mint nem illékony komponensekre nézve a felületi szabadenergia / F' /:

$$F' = F + PV - \mu_3 N_3 - \mu_4 N_4 \quad 3.17$$

illetve differenciális alakban:

$$dF' = -SdT + VdP + \sigma dA - N_3 d\mu_3 - N_4 d\mu_4 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \quad 3.18$$

A nyomás azonban függvénye a hőmérsékletnek / T / és a kémiai potenciálnak / μ_3, μ_4 /, hogy ezt kiküszöböljük helyettesítsük be a két illékony komponensre /folyadék, gáz/ a Gibbs-Duhem egyenletet:

$$s^v dT + dP - n_3^v d\mu_3 - n_4^v d\mu_4 = 0 \quad 3.19$$

Ahol:

$s^v = n_2^v = n_3^v$ - a fajlagos entrópia és részecske-szám.

A / 3.18 / és / 3.19 / egyenletből következik, hogy:

$$dF' = S'dT - N_3'd\mu_3 - N_4'd\mu_4 + \delta dA + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \quad 3.20$$

ahol:

$$N_{3,4}' = N_{3,4} - n_{3,4}^v V \quad \text{és} \quad S' = S - s^v V \quad 3.21$$

a "felületi többlet", amelyet a felületre vonatkoztatva:

$$\Gamma_{3,4} = \frac{N_{3,4}'}{A} \quad \text{illetve} \quad S_s = \frac{S'}{A} \quad 3.22$$

így:

$$S_s dT + \delta + \sum_{i=1}^4 \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad 3.23$$

A / 3.20 / egyenletet integrálva:

$$F' = \delta A + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \quad 3.24$$

A felület nagyságának változása a felületi szabadenergia változását jelenti:

$$\Delta F' = \delta \Delta A - \mu_1 \Delta N_1 - \mu_2 \Delta N_2 \quad 3.25$$

Konstans hőmérsékleten és állandó kémiai potenciál / μ_3 , μ_4 /, valamint N_1 , N_2 és A melletti egyensúlyi helyzetben, amikor:

$$\sum \Delta A = 0 \quad \sum \Delta N_1 = 0 \quad \text{és} \quad \sum \Delta N_2 = 0 \quad 3.26$$

feltételek érvényesek, a rendszerre jellemző F' függvénynek minimuma van, amelyhez képest minden változás:

$$\sum \Delta F' > 0 \quad 3.27$$

az F' /növekedésével/ jár.

A szabadenergia minimumra való törekvés determinálja a rendszer termodinamikai instabilitását, ami a fenti tényezők függvénye.

Szükséges azonban, hogy a felületi film összetétele mellett, annak állapotát is ismerjük. A felületi film állapotát legjobban a felületi nyomás Π - a felület A /összefüggés reprezentálja, ahol:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{és} \quad A = \frac{1}{\Gamma \cdot N} \quad 3.28$$

N - az Avogadro szám.

A felületi nyomás és a felületi többlet Γ közötti összefüggés egy oldott anyagra:

$$d\Pi = \Gamma d\mu \quad 3.29$$

több komponens esetén pedig:

$$d\Pi = -d\gamma = \sum_i \left(\frac{1}{\Gamma_i} - \frac{x_i \Gamma_0}{1 - \sum_i x_i} \right) d\mu_i \quad 3.30$$

Ahol:

μ_i - a kémiai potenciál,

x_i - a komponensek molaránya, az oldatban,

Γ_i és Γ_0 - a komponensek illetve az oldószer felületi többlete.

A hablamellában a két felületi film poláros oldatával fordul egymás felé, s itt némileg más a helyzet.

A Ruszanov féle filmmodell / 25 /, valamint Derjagin és Gutop / 26 / termodinamikai elemzése lehetőséget nyújt a planparallel film felületi nyomása és a két felületi film kölcsönhatásából eredő taszító nyomás / P_t / - disjoining pressure /lásd később/ - között:

$$d\Pi = h dP_t - \sum_i \Gamma_i^f d\mu_i \quad 3.31$$

ahol: h - a film vastagsága.

Az oldat ekvivalens felületére analógizálva az egyenletet:

$$d(\Pi - 2\gamma) = h dP_t - \sum_i \Gamma_i^f - 2\Gamma_i^o / d\mu_i \quad 3.32$$

γ - az oldat felületi feszültsége,

Γ_i^o - a felületi többlet az oldatra vonatkozóan.

Feltételezve, hogy $\Gamma_i^f = 2\Gamma_i^o$, akkor integrálva:

$$\Pi - 2\gamma = hP_t + \int_0^\infty P_t dh \quad 3.33$$

Az összefüggés a látszólagos egyensúlyban levő filmek potenciális energiájának leírásához vezet. Ruszanov és Derjagin szerint tehát közvetlen összefüggés van a film feszültsége, a taszító nyomás és a film stabilitása /igy pl. a fekete film képződése/között. Mivel azonban a fenti értékek a hőmérsékletnek, a nyomásnak és az összetételnek is függvényei - sőt, a taszító nyomás a filmvastagságnak is - az általános összefüggés kvantitatív leírása meglehetősen bonyolult formulához vezet.

4. A habok szerkezete

A habban a folytonos fázis /az oldat/ a gázbuborékokat elválasztó filmek alakjában van jelen.

A folyadék-gáz határfelületen koncentrálódó felületaktív anyag hidrofób része a gázfázis, a hidrofil rész a folyadékfázis felé fordul, s ez a felületi feszültség csökkenéséhez vezet. A habfilmek tehát a felületaktív anyag oldatának vékony rétegéből állnak, amelynek mindkét felületét egy-egy monomolekuláris film borítja az előbbi orientáció szerint.

A 2. ábra a habfilm sematikus ábrázolása nemionos és ionos felületaktív anyag esetén.

A habok is, mint a többi kolloid rendszer többé-kevésbé definiált szerkezettel rendelkeznek. Általában három habfilm találkozhat egy élben, amelyet Plateau-peremnek neveznek. Mivel a film minden pontján hat a felületi feszültség, s egyensúlyi helyzetben az erőknek azonosnak kell lenni, a filmeket elválasztó szög 120° / 3. ábra /. Négy hablamella is találkozhat egy élben / 4. ábra /, és mechanikai egyensúlyban is lehet, - a találkozási szög 90° - azonban bármely buborékban fellépő tulnyomás instabilitáshoz vezet. Ezért az utóbbi forma létjogosultsága rendkívül kicsi.

Morfológiailag megkülönböztethetünk gömbhabot és poliéderhabot. A drainage sebességétől függően azonban, hosszabb-rövidebb idő alatt a gömbhab is poliéderhabbá alakul át.

A kis folyadéktartalmu habok keresztmetszete tehát poliéder.

Ahhoz, hogy a találkozási szögre vonatkozó feltétel teljesüljön egy idealizált, háromdimenziós habmodell vezethető le, amelyben a buborékok pentagon-dodekaéderek, tehát minden buborékot tizenkét szabályos ötszög határol. Ez esetben a filmek közötti szög kb. 117° , tehát az aktuális poliéder torzul, ami mindig bizonyos méretvariációhoz vezet.

Egy pentagonális dodekaéderen 20 Plateau-perem található. A mechanikai tulajdonságok szempontjából fontos a fázistérfogatok viszonylagos nagysága.

Ezt karakterizáló paraméter az u.n. habminőség ϕ , azaz a habban levő gáz térfogatának V_g és a teljes térfogatnak V_t a hányadosa:

$$\phi = \frac{V_g}{V_t} \quad 4.1$$

Mivel a hab nagymértékben kompresszibilis, P nyomáson a habminőség:

$$\phi_p = \frac{L}{1 + \frac{P_o}{P} \left(\frac{1}{\phi_o} - 1 \right)} \quad 4.2$$

Fontos jellemző a buborékok mérete és méreteloszlása.

A hab diszperzitásfoka és heterodiszperzitása több tényezőnek is függvénye. Függ az előállítás módjától, körülményeitől, a felületaktív anyag koncentrációjától.

A buborékok méretének ismeretében kifejezhető a közepes buborékméret $\bar{d}$:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i} \quad 4.3$$

vagy a belső felület / A /:

$$A = \frac{6V_g \sum d_i^2 N_i}{V_f \sum d_i^3 N_i} \quad 4.4$$

ahol V_f illetve V_g a folyadék illetve a gáz térfogata a habban.

Szigoruan monodiszperz hab előállítása csak rendkívül gondosan megtervezett kísérleti feltételek, mellett lehetséges / s csak pneumatikus módszerrel /.

5. A habfilmekben ható tényezők

A habfilmek szerkezetével és stabilitásával foglalkozó tudományos munka rendkívül széleskörű / 27 - 31 /.

Számos felületi és kolloidkémiai probléma mélyebb megismerése, tisztázása szükséges. A felületi filmek /monolayer/ fázisátmenete / 32 /, az oldószer szerkezete a felület közelében / 33 /. a Gibbs elaszticitás, az elektromos kettősréteg taszítása, a van der Waals vonzás, a specifikus ion-kölcsönhatások, stb. mind lényegi kérdése e problémakörnek. Az új kísérleti technika, módszerek és eszközök kitűnő lehetőséget biztosítanak megbízhatóbb információk szerzéséhez.

A következőkben összefoglaljuk a habfilmek stabilitását befolyásoló főbb tényezőket, a metastabil állapotok kialakulásának feltételeit.

5.a Viszkozitás

A viszkozitás kettős módon befolyásolhatja a habfilm stabilitását. Részben csökkenti a folyadék elkülönülés /drainage/ sebességét, így a film hosszabb idő után éri el a kritikus szakadási vastagságot, másrészt csökkenti a mechanikai behatások okozta fluktuációt.

Önmagában azonban a viszkozitás csak befolyásolja, de nem határozza meg a stabilitást.

A viszkozitás, amely a mechanikai tulajdonságokra hat, csak a film középső szakaszán érvényesül.

Trapeznyikov azt tapasztalta, hogy dialkil-szulfoszukciónát /+szukróz, zselatin, szaponin/ oldat esetén hosszabb idő / 34-100 nap / után a film közepén a folyadék tixotróp tulajdonságokat, szerkezeti elaszticitást mutat, amely extrém mértékben megnöveli a film, illetve a hab élettartamát / 34 /.

Ilyen esetben a film középső részének viszkozitása sokkal nagyobb lehet mint a két felületi filmé.

Ez a szerkezet azonban mechanikai hatásra könnyen összehatórik, s az eredeti állapot áll vissza.

Sokkal több kutató foglalkozott a felületi film viszkozitásának meghatározásával és hatásával a film, illetve a hab stabilitására.

Elsőként Plateau-t említhetjük, aki 1869-ben végzett rendkívül szellemes kísérletet a felületi film viszkozitásának mérésére, s azóta számos közlemény jelent meg e témakörben.

Mannheimer és Schechter végzett részletes vizsgálatokat vizes és nemvizes közegben egyaránt / 35, 36, 37 /.

A felületi viszkozitás mérése sok esetben azt mutatta, hogy értéke függvénye a nyirási sebességnek és nő csökkenő nyirási sebességnél, így csak látszólagos viszkozitásról beszélhetünk, s egy adott nyirási érték alatt a film szilárdvá válik.

A reológiai viselkedés leírására ilyen esetben a Bingham modell alkalmas.

Blank és Britten közölt érdekes adatokat felületi filmek folyási határának - yield point - méréséről / 38 /.

Jarvis alifás karbonsavak, alkoholok, aminok felületi filmjének vizsgálata során pusztán az alkoholok és amidok esetén tapasztalt - nagyobb filmnyomás értékeknél - a newtonitól eltérő reológiai viselkedés / 39 /.

Trapeznyikov és Dokukina Na-laurilszulfát oldatának vizsgálatakor azt találta, hogy az eredetileg alacsony felületi viszkozitás a cmc feletti koncentrációknál laurilalkohol hatására kb. 4 nagyságrenddel 40 / 40 /-al nőtt meg. Erre a tényre utalnak többek között Ross adatai is 32 /. De alifás karbonsavak és alkoholok elegyeinek oldatai esetén is magas a felületi viszkozitás értéke.

A felületi viszkozitást lényegében a felületi filmben ható intermolekuláris erők valamint a film állapota /kondenzált/ szabja meg $41, 42$ /.

Ha ez a kölcsönhatás megszűnik, a felületi viszkozitás drasztikusan csökken 43 /.

Ez a hőmozgás következtében is bekövetkezhet, bizonyos hőmérsékletérték felett. A jellemző, átmeneti hőmérséklet pl. laurilszulfát-laurilalkohol esetén $41,5^{\circ}\text{C}$, cetilalkoholnál $68-70^{\circ}\text{C}$.

A felületi viszkozitás növekedése növeli a habfilm mechanikai szilárdságát, továbbá csökkenti a folyadékelszivárgás /drainage/ sebességét a habfilmből, s növeli a hab stabilitását.

McBain és munkatársai igen jó összefüggést találtak a felületi viszkozitás és a habstabilitás között a Na-laurilszulfát-laurilalkohol rendszerben 44 /.

5.b Elaszticitás

A habfilm mechanikai stabilitását az szabja meg, mennyire képes ellenállni a gyors deformációknak.

Amikor a film elvékonyodik, megnő a további kiterjedéssel és elvékonyodással szembeni rezisztencia.

Ennek oka lehet a folyadékfázis viszkozitása, a párolgás hatása, a két felületi film taszító hatása.

A film deformációja, amely a felület növekedésével jár együtt, a csökkent felületaktív anyag adszorpciója miatt a felületi feszültség növekedését eredményezi.

Ez a felületaktív anyag "hiány" a film belső folyadékfázisából diffúzió útján 10^{-3} sec-nál rövidebb idő alatt kiegyenlítődik.

A filmfelület azonban nem lehet mechanikai egyensúlyban, ha a felületi feszültség nem azonos minden pontján.

A mechanikai egyensúly beállítására irányuló folyamat során felületaktív anyag és vele érintkező oldószer áramlik a kisebb felületi feszültségű helyről a nagyobb felületi feszültségű hely felé, s a folyadékáramlás megakadályozza a habfilm további elvékonyodását. Ez a Plateau-Gibbs-Marangoni hatás. Gibbs és Marangoni ismerte fel először, hogy a dinamikus és sztatikus felületi feszültség közötti különbség összefügg az elaszticitással.

Ez a filmet érő hirtelen deformációra igaz elsősorban, a film folyamatos elvékonyodására, a relaxációs időre gyakorolt hatása részleges.

Ha a felületaktív anyag adszorpciója a felületbe túl gyorsan, mielőtt az oldat visszatáplálása megindulna, akkor a film elvékonyodik és könnyen elszakadhat.

A deformációval szemben tehát fellép egy, az eredeti állapotot visszaállítani igyekvő erő, a film elasztikus, A Gibbs-féle elaszticitást úgy definiálhatjuk mint a film felületi feszültség σ növekedésének, és a filmfelület relativ változásának a hányadosát:

$$E = \frac{2d\sigma}{d\ln A}$$

Amelyből:

$$E = 4\Gamma^2 \frac{\partial \mu}{\partial G} \quad 5.2$$

G - a felületaktív komponens teljes mennyisége a film
egységnyi területén,

μ - a kémiai potenciál.

Ez az összefüggés azonban csak két komponens, tehát tiszta felületaktív anyag oldata esetén igaz.

Azelaszticitás elméleti értékelése nehézkes, mivel a kémiai potenciál meghatározása, különösen a cmc felett bizonytalan, továbbá prolematikus tiszta, kétkomponensű rendszert előállítani.

Az elaszticitás maximális értékét azon koncentrációtartományban éri el, ahol az adszorpció a végső érték Γ^∞ felénél nagyobb.

Többkomponensű rendszerben σ változása a deformált filmfelületben a Gibbs törvény szerint:

$$-d\sigma = RT \sum_{i=1}^n \Gamma_i d \ln a_i \quad 5.3$$

Mivel a felület változásával a film vastagsága h is változik / 45 /:

$$-d \ln A = d \ln h = \frac{h dc_i + 2d\Gamma_i}{2\Gamma_i} \quad 5.4$$

illetve:

$$E = 4RT \sum_{i=2}^n \frac{\Gamma_i^2}{c_i} \frac{1 + \frac{d \ln \Gamma_i}{d \ln c_i}}{h + \frac{2d\Gamma_i}{dc_i}} \quad 5.5$$

Ahol: γ - az aktivitási koefficiens.

Az egyenlet két felületaktív anyag esetén is bonyolult kifejezéshez vezet, amely azonban alkalmas arra, hogy bemutassa egy lényegében "szennyező", tehát rendkívül kis mennyiségben jelenlevő komponens jelentős hatását az elaszticitásra.

Ezt a tényt Mysels, Cox és Skewis adatai / 46 / egyértelműen alátámasztják, ugyanis azt találták, hogy míg a tiszta Na-dodecilszulfát oldatából képezett /mobil/ film 10 dyn/cm nagyságrendű elaszticitást mutat, addig a Na-dodecilszulfát-laurilalkohol rendszerben /merev film/ az elaszticitás 100 dyn/cm nagyságrendű.

Termodinamikai munkájában Riszánov / 47 / megállapítja, hogy az elaszticitás nemcsak a felületi feszültség izotermának és összetételnek a függvénye, de függ a filmvastagságtól is. Bár az elaszticitás és a habstabilitás között közvetlen, számszerű összefüggés nem ismert, sok kvalitatív eredmény igazolja, hogy növekvő elaszticitás növekvő stabilitást eredményez. Ezzel magyarázható a "szennyező" felületaktív komponensek stabilizáló hatása.

A habképző oldat összetétele és a habfilmbeni összetétel ismerete szükséges azonban ahhoz, hogy általános érvényű, exakt megállapításokat tehessünk.

5.c Permeabilitás

A habfilmek permeabilisek a gázokra és gőzökre nézve /48, 49 /. A nem izodiszperz habokban a buborékok közötti nyomáskülönbség hatására btehat gáztranszport következik be a kisebb buborékokból a nagyobbba.

A gáztranszport sebességét meghatározza a buborékok mérete, a felületi feszültség, a buborékokat elválasztó film /lamella/ vastagsága és permeabilitása.

A buborékokban a tulnyomás:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad 5.6$$

Tehát a két buborékokat elválasztó hablamellára ható nyomáskülönbség:

$$\Delta p = 2\gamma \left/ \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right/ \quad 5.7$$

A habok általában heterodiszperzek, s a nyomáskülönbség hatására a gáz a kisebb buborékból a nagyobbba diffundál. A diffúzió egyenlete /Fick I. törvénye/:

$$- \frac{dn}{dt} = DA \frac{\partial c}{\partial x} \quad 5.8$$

ahol:

- $\frac{dn}{dt}$ - a sec.-ként átdiffundáló mólok száma,
- D - a diffúzió állandó,
- A - a felület,
- $\frac{\partial c}{\partial x}$ - a gáz koncentrációgradiense a lamellában.

Ha feltételezzük, hogy:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{h} \quad 5.9$$

h - az átlagos filmvastagság,
 Δc - a koncentráció különbség /0-tól h -ig/,
továbbá a Henry törvényt alkalmazva, amely szerint a koncentrációkülönbség arányos a nyomáskülönbséggel:

$$\Delta c = S \Delta p = S \frac{2\gamma}{r} \quad 5.10$$

/S - gáz oldhatósága/
akkor:

$$- \frac{dn}{dt} = D 4\pi r^2 \frac{2\gamma}{rh} S \quad 5.11$$

vagy más alakban:

$$- \frac{dn}{dt} = \phi A \frac{\Delta P}{h} \quad 5.12$$

ahol ϕ a permeabilitás.

Ha a gáztörvény érvényes, akkor:

$$n = \frac{4r^3\pi}{3RT} / p_0 + \frac{2\gamma}{r} / \quad 5.13$$

s ezt behelyettesítve és integrálva a diffúzió egyenlete:

$$r_0^2 - r_t^2 = \frac{4RT}{p_0} \frac{DS\gamma t}{h} \quad 5.14$$

Tehát a mindenkori buborékméret négyzete az idő függvényében ábrázolva egyenest ad.

A habok belső felületének csökkenése spontán folyamat.

Az ezzel szembeni ellenállás a hab stabilitásának tekinthető, tehát a felületcsökkenés sebességének mérése a habstabilitás kvantitatív kiértékelési módja.

Ez a felületcsökkenés kétféle módon következhet be, vagy a gáz diffúziója, vagy a hablamella kollapszusa által.

Ha a folyamatot a diffúzió sebessége szabja meg, akkor a / 5.14 / egyenlet lesz érvényes.

Meg kell azonban jegyezni, hogy ez a modell rendkívül leegyszerűsített.

A hablamella keresztmetszetében nem homogén, s a felületi film /monolayer/ alapvetően befolyásolja a diffúzió folyamatát / 50 /.

Mivel a gáz és a felületi filmet alkotó molekulák mérete azonos nagyságrendű, a diffúzió fogalma nem érvényes a klasszikus értelemben. A permeabilitás nagysága és az aktiválási energia összemérhető a szilárd testekével / ez különösen kézenfekvő a kvázi-szilárd monomolekuláris filmekben/, tehát a felületi film összetétele és fizikai állapota döntő tényező.

Továbbá valószínű, hogy rendkívül kicsi a felületi filmben a gáz oldhatósága, ami kétségesse - de legalább is bizonytalanná - teszi a Henry-törvény érvényességét.

Az oldószer párolgása is zavarja a folyamatot.

Nagyon valószínű, hogy a felületi film mint energiagát szerepel a diffúziós folyamatban s a folyamat aktiválási energiája függ a film tulajdonságaitól.

Ezt jól alátámasztja az a kísérleti eredmény, amely szerint pl. kismennyiségű laurilalkohol hatására jelentősen lecsökken a laurilszulfát oldatából képezett film permeabilitása, ugyanakkor a felületi viszkozitás több nagyságrenddel megnő. Ezért a merev /rigid/ filmek permeabilitása mindig sokkal kisebb mint a mobil filmeké.

Továbbá a habfilmek permeabilitása jelentős hőmérsékletfüggést mutat.

Mindennek ellenére tény, hogy a diffúzióra kapott formula jól alkalmazható a habok diszperzitásfokának időbeni változását követő kísérleti eredmények értékelésében.

5.d Felületi transzport

Schulman és Teorell vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy olajsav monomolekuláris filmjét víz felszínén elmozdítva a filmhez közeleső folyadékrétegek a filmmel együtt elmozdulnak / 51 /.

Hasonló jelenséget tapasztalt Harkins és Kirkwood is felületaktív anyagok vizes oldatainak felületi viszkozitását mérve / 52 /.

Crisp a felületi áramlást befolyásoló tényezők /nyomásgradiens, az oldat viszkozitása, stb./ vizsgálatakor ugyancsak arra a következtetésre jutott, hogy nincs csúszás a felületi film és az alatta lévő folyadékrétegek között a film elmozdulásakor / 53 /.

A fenti, valamint a saját vizsgálati eredményeikből kiindulva Ewers és Sutherland adott új magyarázatot a lokálisan vékonyodó film stabilizálódására vonatkozóan /54/. Feltételezik, hogy a felületi filmben keletkező felületi feszültség gradiens hatására a felületi film az alacsonyabb felületi feszültségű helytől a magasabb felületi feszültségű hely felé mozdul el.

Ugyanakkor ezzel együtt elmozdul az alatta levő oldatfázis is anélkül, hogy anomális viszkozitást vagy valamilyen orientációs hatás kellene feltételeznünk.

Tehát a felületi film és az alatta fekvő folyadékrétegek a $\partial\gamma/\partial x$ felületi feszültség gradiens hatására mozdulnak el. Könnyen belátható, hogy ha a felületi filmet ért deformáció olyan, hogy a deformáció középpontjából nézve $\partial\gamma/\partial x$ negatív a felületi transzport stabilizálja a filmet, ha pedig a $\partial\gamma/\partial x$ pozitív a film instabil lesz. Ez a folyamat különösen a nemionos felületaktív anyagok esetén szemléletes a hosszú, hidratált poliéter lánc miatt.

A felületi transzport koncepciója jól alkalmazható mechanikai deformáció, termikus hatás által okozott változások, vagy a habzágátlók hatásmechanizmusának értelmezésében is.

5.e Kölcsönhatási tényezők

A habok általában rövid élettartamuak és stabilitásukat döntően az előbbi tényezők határozzák meg.

Egyedi habfilmek azonban megfelelő körülmények között akár több évig is létezhetnek.

Ezen látszólagos egyensúlyban levő filmekben viszont a vonzó- és taszító erők játszanak rendkívül fontos szerepet. Ezek az "egyensúlyi" filmek, amelyek reflektált fényben feketének látszanak /black films/ még mindig jelentős szabadenergia többlettel rendelkeznek, tehát valójában metastabil állapotban vannak.

Az "egyensúlyi" filmekben két ellentétes erő hat, a hidrosztatikus nyomás / P_h / amely a két felületi filmet egymáshoz kényszeríti, valamint a felületi filmeket egymástól távoltartó, taszító nyomás / P_t / vagy "disjoining pressure". Függőleges filmre ható hidrosztatikus nyomás:

$$P_h = -gz\Delta\rho \qquad 5.15$$

ahol:

$\Delta\rho$ - a sűrűségkülönbség a filmben levő folyadék és a gáz között,

z - a magasság a Plateau-perem felett.

De kifejezhető úgy is mint a kapilláris szivás a Young-Laplace egyenlettel:

$$P_h = -\gamma / \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} / \quad 5.16$$

r_1 és r_2 a fő görbületi sugarak a Plateau-peremnél,

γ az oldat felületi feszültsége.

Értéke Derjagin szerint 10^3 dyn/cm² nagyságrendű / 55 /.

Értelemszerűen a vízszintes filmekben csak a kapilláris szivás hat.

P_t értékét lényegében három hatás eredője határozza meg. Az azonos töltéssel rendelkező felületek elektrosztatikus taszítása, a van der Waals-London féle vonzóerők és a sztérikus taszítás.

A film vékonyodása során a diffúz ellenion rétegek előbb érintkeznek, majd átfedésbe kerülnek.

Az elektromos kettősréteg egymásrahatása a Gouy-Chapman elmélettel magyarázható és jól leírható a Boltzman-Poisson egyenlettel.

Az elektromos taszítási nyomás:

$$P_\theta = 64n kT\phi^2 \exp. \left[\frac{8\pi ne^2 z^2}{\epsilon kT} h \right] \quad 5.17$$

ahol:

$$\phi = \frac{\exp. \frac{ez}{2kT} \psi_0 - 1}{\exp. \frac{ez}{2kT} \psi_0 + 1} \quad 5.18$$

n - az ellenionok száma az oldatban cm³-ként,

z - az ionok vegyértéke,

e - az elektromos töltés,

E - az oldószer dielektromos állandója,
 ψ_0 - a Gouy-Stern potenciál,
h - a Gouy-Stern felületek távolsága.

Az elektromos kettősréteg taszítása annál nagyobb filmvastagságnál jön létre, minél kisebb az ionerősség /nagy elektrolit koncentrációnál a diffúz ionatmoszféra mintegy összenyomódik/.

A potenciál értéke Mysels szerint jó közelítéssel 100 mV-nak vehető / 56 /, a legalacsonyabb értéke kb. 60 mV..

Ezt megerősítik Scheludko és Exerova eredményei / 57 /.

Molekuláris méretekben ható, közvetlenül nehezen tanulmányozható vonzóerők a van der Waals-London féle erők.

Döntően a molekulák közötti elektromágneses-diszperziós erőkből származnak.

Vékony filmekben a két felület közelítése a belső vonzás, s így a felületi energia csökkenésével jár együtt.

Egy, a vékonyodó film átmeneti tartományában levő molekulára ható vonzóerők a vékonyabb oldalon részben kiegyenlítetlenek maradnak az eredő erő a vastagabb rész felé mutat. s ez a film további vékonyodását segíti elő.

A van der Waals-London féle vonzásból eredő "vonzási nyomás" / P_v / tehát a taszító nyomás / P_t / negatív előjelű tagja, s Overbeek szerint / 58 /:

$$P_v = - \frac{\alpha A}{6\pi h^3} \quad 5.19$$

Ahol:

α - a korrekciós tényező /a filmvastagsággal változik/,

h - a filmvastagság,

A - a Hamaker- de Boer állandó.

Ha a két felületi film igen közel kerül egymáshoz / kb. 20 Å / fellép egy, a monomolekuláris film és vele asszociált szolvátréteg merevségéből /Born-taszítás/ eredő sztérikus taszító nyomás / P_s /, amelyhez feltehetően hozzáadódik a részben vagy egészen orientált szolvát molekulák kölcsönhatása.

A látszólagos egyensúlyban levő filmekben az ellentétes hatású erők egyenlők, tehát:

$$P_h + P_e + P_v + P_s = 0 \quad 5.20$$

E helyzetben a film potenciális energiáját / E_p / a vonzó és taszító erők szabják meg:

$$E_p = \int_h^{\infty} P_d \, dh - P_h h \quad 5.21$$

A potenciális energia / E_p / - filmvastagság / h / függvényben két energiaminimumot találunk, amely két metastabil "egyensúlyi" állapotnak felel meg.

Csökkenő filmvastagságnál az elektrosztatikus taszítás és a Van der Waals-London vonzóerők határozzák meg a tulajdonképpen "második" energiaminimumot, amely megfelel az "első" fekete /first black/ film állapotának.

Derjagin szerint a film oldatrétegének vastagsága legalább 100 Å / 59 /.

A filmvastagság további csökkenésével ez a belső oldatréteg 10-20 Å vastagságúra csökken, ami kettő-négy szolvát "monolayer"-nak felel meg.

A van der Waals-London erők és a sztérikus taszítás által meghatározott "első" energiaminimum a "második fekete" /second black/ film /vagy Perrin film/ állapotát reprezentálja.

Duyvis, Overbek és Scheludko szerint nemionos felületaktív anyagok esetén meghatározott elektrolit koncentráció mellett ugyanabban a filmben mindkét "egyensúlyi" helyzet egyszerre is jelen lehet / 60, 61 /.

6. A hab stabilitása

A habok stabilitása a folyadék-gáz határfelületen kialakuló film létezéséhez kötött, amelynek összetétele, szerkezete és tulajdonságai amfifil jellegűek. A habok alapvetően instabilak, mivel a két fázis elkülönülésre való törekvése erőteljes a nagy fajsúlykülönbség, a diszpergált gázfázis kicsiny kohéziója, és a nagy diffuzibilitás miatt.

Ezért a habok stabilitásának nyilvánvalóan csak viszonylagos értelme van. A habok instabilitásának termodinamikai oka a megnövekedett felületi szabadenergia.

A csökkenő felületi feszültség csökkenti a felületi szabadenergiát, így a stabilitás növekedésének irányában hat. Azonban nem maga a felületi feszültség, hanem azzal összefüggő tulajdonság a döntő.

Shorter / 62 / szerint a hab stabilitása annál nagyobb, minél nagyobb a koncentrációgradiens a hablamella keresztmetszetében. Ennek a közvetlen meghatározása problematikus, de Gibbs adszorpciók egyenlete

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad 6.1$$

megadja a felületaktív anyag többletet, a felület 1 cm^2 -én, az oldatfázis belsejéhez képest.

A hab stabilitása tehát nem akkor lesz nagy, ha a felületi feszültség kicsi, hanem ha a felületi feszültség változása a koncentrációval nagy.

A legtöbb vizes oldatból képződött habban az egyik fő tényező a Plateau-Gibbs-Marangoni hatás. E hatás intenzitása nagyobb, ha nagyobb a koncentrációgradiens. Ez pedig összefügg a felületi többlettel Γ /, következésképpen a $cd\gamma/dc$ értékkel.

Kvalitatively a habstabilitás arányos a $cd\gamma/dc$ -val.

Fontos továbbá, hogy a habfilm mennyire képes ellenállni a deformációs hatásoknak, tehát meghatározott mechanikai ellenállóképességgel kell rendelkeznie.

Ezen követelménynek az u.n. "merev" filmek felelnek meg leginkább. A felületi film kompaktált állapota, a felületi viszkozitás magas értéke a jellemzőjük.

Az általában kevert, monomolekuláris filmekben ható intermolekuláris erők /pl. laurilszulfát-laurilalkohol/ a felületi viszkozitás és a habstabilitás jelentős növekedését eredményezik.

Shah azt találta / 63 /, hogy sztearinsav-sztearilalkohol rendszerben 1:2 arányu molekula asszociáció lép fel.

Sanders szerint ezen felületi molekulakomplexek kvázikristályos rétegéhez a vizmolekulák orientált rétegei kapcsolódnak / 64 /.

A közvetlen mechanikai ellenállóképesség mellett fellép egy másik, a deformáció előtti állapotot visszaállítani igyekvő erő, a Gibbs-elaszticitás.

Lényegében a Gibbs-elaszticitás, a Plateau-Marangoni hatás és a felületi transzport összefüggő komplex hatás a hab stabilizálódásában. A habfilm mechanikai viselkedésének rendkívül érdekes vonatkozására mutatnak rá Matalon kísérletei / 65 /.

A hablamella nyújtása, majd eredeti alakjának visszanyerése közben is mérte a fellépő feszültséget.

A habfilmek alapvetően két csoportba oszthatók:

- az egyik csoportban a film nyújtás után bizonyos /jól reprodukálható/ hiszterézissal tér vissza az eredeti helyzetbe, tehát a felületi átalakulás reverzibilis;
- a másik csoportba tartozók minden esetben eltérő hiszterézist mutatnak, az átalakulás irreverzibilis.

Nyilvánvalóan azok a habok rendelkeznek nagy stabilitással, amelyek filmjei reverzibilis átalakulást mutatnak. A habfilmből történő folyadékelszivárgás sebessége szabja meg, hogy milyen gyorsan éri el a film a kritikus szakadási vastagságot / 66 /.

Brady és Ross / 67 / vizsgálatai szerint a folyadékelszivárgás sebessége és az oldat viszkozitása egyenesen arányos.

Az oldat viszkozitásának növelése végsősoron tehát a habstabilitás növekedéséhez vezet / 68, 69 /.

Azonos értelemben - de még nagyobb mértékben - hat a felületi viszkozitás növekedése / 70, 71 /.

Ez a tényező azonban már komplex, mivel a felületi viszkozitás a felületi film kohéziós állapotának függvénye / 72 /.

A hablamella nagy permeabilitása - a diszpergált gázra nézve - instabilitáshoz vezet. E tényhez kapcsolható, hogy a hab stabilitása a gázfázis anyagi minőségének is függvénye.

A felületi film és a hablamella belsejében levő oldatfázis között fellépő elektrokinetikai potenciál is befolyásolja a stabilitást.

Az elektrokinetikai potenciál csökkenése csökkenti a hab stabilitását / 73 /. A folyadékok felületi feszültsége csökken növekvő görbülettel / 74 /. Mivel a görbült felületen a gőznyomás mind a görbületnek, mind a felületi feszültségnek függvénye, lokálisan az oldószer vagy a felületaktív anyag párolgása vagy kondenzációja is bekövetkezhet. Bármely folyamat lokálisan hőmérsékletváltozást okoz, s $\partial\gamma/\partial T$ -nek megfelelő, $\partial\gamma/\partial x$ felületi feszültség gradiens lép fel. A párolgás az oldat aktivitásának változásával jár, s ekkor $\partial\gamma/\partial a$ arányos $\partial\gamma/\partial x$ -al.

Ewers és Sutherland adja meg e jelenség összefoglalását / 54 /. Az 1. táblázatban szereplő adatok kondenzálás esetén ellentett előjelűek. Ugyanakkor feltételezzük, hogy $\partial\gamma/\partial a$ mindig negatív.

Számos szerző eredményei mutatják, hogy a nemionos felületaktív anyagok növelik az anionos felületaktív anyagokkal képezett habok stabilitását / 74, 75 /.

Ez részben a drainage sebességének csökkenésével, részben a felületi film kohéziós állapotának megváltozásával magyarázható.

Schick és Fowkes / 14 / azokat a nemionos felületaktív anyagokat találták a legjobb habstabilizátoroknak, amelyek legjobban csökkentik a cmc-t. Ugyanakkor kísérletileg igazolták az adszorbeált felületi filmben bekövetkezett változást és specifikus hatásokat / 15 /.

Közismert, pl. hogy a tiszta laurilszulfát rossz habképző, ugyanakkor a kereskedelmi /szennyezett/ termék stabil habot ad, a nem szulfonált laurilalkohol jelenléte következtében. Matson / 75, 76 / az alkil-dimetilamin-oxidokat találta különösen jó habstabilizátoroknak alkilszulfátok és etoxilált-alkilszulfátok esetén.

Becher és Del Vecchio / 43 / eredményei szerint azonban ez a hatás nemcsak az ionos-nemionos felületaktiv anyag kombinációra korlátozódik. Etoxilált laurilalkohol vizes oldatához laurilalkoholt, vagy cetilalkoholt adva megfelelő koncentrációban, szintén stabilitásnövekedést érhetünk el. Shah / 77 / sztearinsav vizes oldatából képezett hab jellemzőinek pH függését tanulmányozva kimutatta, hogy szoros összefüggés van a felületi tulajdonságok és a habstabilitás között.

Az átlagos terület illetve felületi potenciál ΔV / per molekula-pH függvényben, továbbá a $\partial \Delta V / \partial \text{pH}$ - pH görbén jelentkező diszkontinuitásoknak megfelelően a habstabilitás ugrásszerű változása következik be.

Az oldhatatlan habzágátlók hatásmechanizmusából kiindulva Ewers és Sutherland / 54 / a szétterülési együtthatóban a habstabilitás újabb, jellemző faktorát vezeti be, Az elmélet kvantitatív, matematikai leírását és kísérleti igazolását olajokból képezett habok esetére Shearer és Akers / 78 / adta meg.

A mechanizmus kinetikai értelmezésében kitűnő segítség Ahmad és Hanson / 79 / munkája.

A habok laboratóriumi vizsgálata és ipari alkalmazása során is a legfontosabb, legjellemzőbb paraméter a hab élettartama, stabilitása. A hab, mint termodinamikailag instabil rendszer bomlása, az alkotó fázisok elkülönülése, spontán folyamat. Az egyik fázis - a folyadék - elkülönülését írja le a drainage egyenlete.

Ha a drainage miatt a hablamella eléri a kritikus szakadási vastagságot, bekövetkezik a kollapszus.

A gázfázis elkülönülésének sebességét a lamella kollapszusának sebessége határozza meg.

Ugyanakkor a belső felület csökkenésének sebességét befolyásoló egyik tényező is a kollapszus.

A szakadás mindig a lamella legvékonyabb részén következik be, de független a film orientációjától. A kollapszus első lépése, hogy lyuk képződik a lamellán, amelynek az átmérője nagy sebességgel nő.

Az expanzió sebessége / 80 /:

$$v = \sqrt{\frac{4\gamma}{h\rho}}^{1/2} \quad 6.2$$

a lamella vastagságától / h / a sűrűségtől / ρ / és a felületi feszültségtől / γ / függ.

Az expanzió aktiválási energiája:

$$E_{\text{akt.}} = \Delta F_{\text{max.}} - 0,73 h^2 \gamma \quad 6.3$$

több mint 10^3 kT habfilmek esetén.

Azonban az aktiválási energiát, s így a kollapszust is nagymértékben befolyásolja a Van der Waals-London vonzás, az elektrosztatikus taszítás és a felületi feszültség. Derjagin és Gutop / 81 / a lyukképződés és növekedés folyamatát tanulmányozta a folyadékokra vonatkozó kavitációs elmélet kétdimenziós analógiájára.

A stabilitás függvénye a filmszakadás valószínűségének, egységnyi területre és egységnyi időre vonatkoztatva. Megállapították továbbá, hogy a stabilitást legnagyobb mértékben a filmszakadáshoz szükséges munka befolyásolja, s a kétdimenziós viszkozitás relative elhanyagolható. A hablamella kollapszusa bekövetkezhet a folyadék vagy gázfázisban fellépő spontán energiafluktuáció, vagy külső energia /mechanikai, termikus, akusztikus/ hatására.

A belső felület változásának sebességét befolyásoló másik tényező /stabil habokban ez a döntő/ a diffúzió. A hab stabilitását meghatározó tényezők jellege kettős, Részben a habképző folyadék belső tulajdonságai: viszkozitás, felületi viszkozitás, a hablamella kritikus szakadási vastagsága, a folyadék sűrűsége, felületi feszültsége, stb.

A másik tényezőcsoport, amely befolyásolja a habstabilitást, de magától a folyadéktól független: habképzés módja, a habtérfogat, a hab sűrűsége, a hőmérséklet, a diszpergált gázfázis anyagi minősége, stb.

Az egyik legfontosabb feladat e tényezők specifikus hatásának felderítése / 82, 83 /.

A stabilitás meghatározására szoldáló módszerek alapvetően két csoportba oszthatók.

Ha a hab stabilitását képződés közben határozzuk meg, a módszer dinamikus, ha a már képződött habot vizsgáljuk e szempontból, a mérési metodika sztatikus.

Továbbá a mérési módszer lehet mechanikus, illetve pneumatikus.

A mechanikus módszerek közül meg kell említeni a meglehetősen gyakran alkalmazott Ross-Miles módszert / 84 /, amely többek között ASTM eljárás.

Az eljárás lényege, hogy meghatározott átmérőjű kapillárison át a habképző oldat 200 ml-ét bocsátják egy 90 cm hosszú üvegoszlopban levő, ugyanazon összetételű 50 ml oldat felületére.

Meghatározzák /milliméterben/ a képződött haboszlop magasságát. Ez legtöbb esetben ± 3 mm-en belül reprodukálható.

Végül leolvassák a magasságot 5 perc múlva.

A sokkal gyakoribb pneumatikus módszerekben gázt buborékoltatnak az oldaton keresztül.

A habstabilitás dinamikus körülmények közötti meghatározásának lényege, hogy szigorúan állandó - és ismert - sebességgel buborékoltatják át a gázt a habképző felületaktív anyag oldatán. Ilyen körülmények között a képződött haboszlop magassága viszonylag rövid időn belül konstans lesz, azaz a hab képződésének és kollapszusának sebessége egyenlő.

Ezen egyensúlyi helyzetre - ha a hab térfogata V , a gáz áramlási sebessége v - adódik, hogy

$$\Sigma = \frac{V}{v} \quad 6.4$$

s Σ független a gáz áramlási sebességétől, ha az nem túl nagy.

Ez Bikerman módszere / 85 / és a jellemző Σ érték a "unit of foaminess".

Azonos vagy hasonló elvi alapokon kidolgozott számos egyéb módszer ismert / 86, 87 /.

Itt meg kell még említeni Brady és Ross / 67 / módszerét.

A Bikerman féle Σ érték megadja a buborékok élettartamát a habban. Ez lényegében csak a gázra vonatkozik és a szerzők ezt úgy általánosítják, hogy a gázra és a folyadékra is érvényes legyen.

A folyadék / L_f / illetve gáz / L_g / közepes élettartama a habban:

$$L_f = \frac{1}{f_0} \int_0^{f_0} t df \quad 6.5$$

$$L_g = \frac{1}{g_0} \int_0^{g_0} t dg \quad 6.6$$

A hab élettartama / L_h /:

$$L_h = \frac{1}{h_o} \int_0^{h_o} t dh = \frac{1}{h_o} \int_0^T h dt = \frac{1}{f_o + g_o} \int_0^T f dt + \frac{1}{f_o + g_o} \int_0^T g dt$$

6.7

ahol:

h - a hab teljes térfogata / $h=f+g$ / t időben,

T - pedig a hab teljes kollapszusának ideje.

Ilymódon:

$$L_h = g_o L_g + f_o L_f \quad 6.8$$

Végősoron levezethető, hogy a gáz átlagos élettartama / L_g / a Bikerman féle érték /tehát a hab teljes kollapszusához szükséges idő/ fele.

Habár Brady és Ross módszere is sztatikus körülmények között meghatározott paramétereket ad, ez hozható leginkább közvetlen összefüggésbe a dinamikus körülmények között mért habstabilitással.

A kifejezetten sztatikus módszerek egyik csoportjának alapelve, hogy a drainage sebességi állandóját tekinti habstabilitásnak.

A Ross-Clark / 88 / módszer szerint a drainage sebességét leírja a :

$$V = V_o e^{-kt} \quad 6.9$$

egyenlet.

Itt V_0 és V a folyadék térfogata a habban, a kezdeti illetve t időpontban.

Az általános egyenlet:

$$V = V_0 f/t/ \quad 6.10$$

illetve:

$$dV = V_0 f'/t/dt \quad 6.11$$

A folyadék átlagos élettartama a habban / L_f /:

$$L_f = \int_0^{\infty} t f'/t/dt \quad 6.12$$

illetve:

$$L_f = \frac{1}{V_0} \int_0^0 t dV \quad 6.13$$

A / 6.9 / egyenlettel összevetve:

$$L_f = \frac{1}{k} = \frac{1}{\ln V_0/V} \quad 6.14$$

A Brady-Ross módszerben kifejtett L_g - összefüggésből asszociálható elvi analógia alapján L_f -t Ross habstabilitásnak nevezi.

Az azonos elven alapuló számos módszer / 89 / kidolgozói között megemlíthetjük Arbuzov és Grebenscsikov nevét.

A sztatikus módszerek másik elvi alapja lehet a hab fajlagos felületének, vagy a buborékméretnek a változása az idővel. Kitűnő elméleti összefoglalásban de Vries / 90 / fejti ki e problémakört teljes mélységében, a gázdiffúzió folyamatát elemezve.

A buborékméret változásának követését olymódon oldják meg, hogy különböző időpontokban lefényképezik ugyanazon habréteget / 91, 92 /.

At átlagos buborékméret:

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i r_i}{n_i} \quad 6.15$$

vagy az 1 cm³-ben levő buborékszám:

$$N = \frac{n}{2\bar{r}} \quad 6.16$$

változása jellemző a vizsgált rendszerre.

A hab fajlagos felületének változása követhető a belső nyomás változásának meghatározásával /lásd később/.

A habstabilitás meghatározására szolgáló egyedi eljárások azonban az egyéb jelenségektől elvonatkoztatva kiragadnak egyet, ezért minden egyes módszerrel nyert adat csak viszonylagos értékű.

Mivel a habstabilitás önmagában is komplex, csak komplex vizsgálati anyag lehet teljes értékű.

7. A drainage kinetikája

A habfilmek folyadéktartalma a filmben ható erők hatására lefelé mozog és végül összefüggő folyadékfázist alkot a haboszlop alatt. Ez a sokak által tanulmányozott folyamat / 93 - 95 /, amelyre a legkifejezőbb és legrövidebb az angol "drainage" elnevezés, ezért továbbra is azt alkalmazzuk - alapvető szerepet játszik a hab képződésében és stabilitásában.

A jelenség oka kettős. Az egyik ok a gravitáció, a folyadék lefelé áramlik, mivel sűrűsége sokkal nagyobb a gázénál.

Másrészt ismeretes /s a 3. ábrán látható/, hogy a gáz-folyadék határ görbülete a Plateau-peremnél lényegesen nagyobb, mint a hablamellában.

Könnyen belátható, hogy:

$$P_p = P_{\text{film}} - \frac{\gamma}{r_p} \quad 7.1$$

ahol r_p és P_p a Plateau-perem görbületi sugara, illetve ugyanott a nyomás.

Mivel a nyomás a Plateau-peremben sokkal kisebb mint a hablamellában, a fellépő kapilláris szívás hatására a folyadék a Plateau-perem felé mozog.

Vízszintes filmekben nyilván csak ez utóbbi hatás érvényesül, de függőleges filmekben is fontosabb lehet mint a gravitáció. Ugyanis a gravitáció hatása:

$$\Delta P_g = \rho g z \quad 7.2$$

Feltéve, hogy a buborék átmérője $d=0,1$ cm és $z=d/2$ akkor:

$$P_g = 1\,980\,0,05 = 49 \text{ dyn/cm}^2$$

Ugyanakkor r_p mindig kisebb mint z , s ha $r_0=z/2$ és $=30$ dyn/cm, úgy a kapilláris szivás / P_k / értéke:

$$\Delta P_k = \frac{\gamma}{r_p} = \frac{30}{0,025} = 1200 \text{ dyn/cm}^2 \quad 7.3$$

Igen vastag filmekben azonban legalábbis összemérhető lehet a két tényező.

A drainage kinetikájának tanulmányozása során számos fél- vagy teljesen empirikus egyenlet született. Ezek a folyamatot a kémiai reakciók analógiájára első, - másod, vagy harmadrendű kinetikával jellemzik.

A jelenséget kvantitativ, elsőként Arbuzov és Grebenscsikov tanulmányozta.

J. Ross, Miles és Shedlovsky a drainage sebességére fél-empirikus egyenletet dolgoztak ki / 96 /.

A Poiseuille törvényből kiindulva, ha z a kapilláris magassága, s a kapilláris emelkedés, akkor:

$$\frac{dgr^2}{8\eta} dt = \frac{z}{z-s} dz \quad 7.4$$

integrálva:

$$\int_0^t k dt = \int_0^z \frac{z}{z-s} dz \quad 7.5$$



amelyből egyszerűsítések után:

$$kt = V + a_l gV + b \quad 7.6$$

a végső alak, ahol V a folyadék térfogata a habban. S. Ross azt találta, / 97 /, hogy igen sok hab esetén a drainage sebességének leírására alkalmas a

$$V = V_0 e^{-kt} \quad 7.7$$

összefüggés, s az így nyert:

$$k = \frac{\ln V_0 / V}{t} \quad 7.8$$

sebességi állandó jellemző érték.

A reprezentáns k értéket Ross habstabilitásnak nevezi és mint sztatikus körülmények között mért paraméterrel, párhuzamot von a dinamikus körülmények között meghatározott Bikerman-felé Σ értékkel / 98 /.

Haas és Johnson analitikus tanulmányában leszögezi, hogy a drainage kulcspontra a Plateau-perem, amelynek más irodalmi modell-tanulmányok nem szentelnek elég figyelmet / 99 /.

Shih és Lemlich hasonló elvi alapokon, egyéb tényezők /pl. felületi viszkozitás/ figyelembevételével empirikus, konstansok nélküli összefüggést állított fel / 100 /.

Azonban a sok paraméter szimultán meghatározásának igénye és a kísérleti adatok nagy szórása meglehetősen nehézkes, és bizonytalan módszerre utal.

A legtöbb megoldásnál alapvető feltételezés, hogy a vékony film planparalell, s a drainage a két felületi film, mint merev "lemez" között történik.

E koncepció szerint - amelynek alapját Schulman és Teorell vizsgálatai képezik - a Reynolds egyenlet megadja a film vékonyodásának sebességét / 101 /.

$$\frac{d/l/h^2}{dt} = \frac{4}{3 \eta r_o^2} P \quad 7.8$$

Ahol a P a kapilláris nyomás $/2\gamma/r/$ és a taszító /disjoining/ nyomás összege.

Platikanov rendkívül érdekes adatokat közöl a vékonyodó film profiljáról / 102 /.

A / 7.8 / egyenlet ugyanis feltételezi, hogy a film mindvégig parallel, azonban ez a feltétel nem mindig teljesül. Platikanov adatai egyeznek a Frankel-Mysels elmélettel, de a profilváltozás csak a filmképződés kezdetén jelentős s utána közel parallel formát kapunk. A jelenséget a taszító nyomás nagymértékben befolyásolja.

A drainage sebességére a legegyszerűbb összefüggés megadja azt az időt, amely a filmvastagság felére csökkenéséhez szükséges:

$$t_{1/2} = \frac{12 \eta z}{\rho g h^2} \quad 7.9$$

A pontosabb megoldáshoz azonban induljunk ki a Hagen-Poiseuille törvényből, amely szerint egy kapillárisban az áramlás sebessége a kezdő pillanatban / 103 /:

$$v_o = \frac{\pi \Delta P_o r_o^4}{8 z_o} \quad 7.10$$

ahol:

P_o - a kezdeti nyomás,
 r_o - a kapilláris sugara,

z - a kapilláris hossza,

η - a folyadék dinamikus viszkozitása.

Ha a habfilmeket kapillárisoknak tekintjük és számuk egységnyi területen N , akkor a drainage kezdeti sebessége:

$$v_0 = \frac{\pi \Delta P_0 r_0^4 N_0}{8 z_0 \eta} \quad 7.11$$

illetve t idő múlva:

$$v = \frac{\pi \Delta P r^4 N}{8 z \eta} \quad 7.12$$

Az egységnyi területre jutó folyadék a habban:

$$V = r^2 \pi z N \quad 7.13$$

s e térfogat változása:

$$dV = 2 \pi r z N dr \quad 7.14$$

Integrálva V_0 -tól V -ig, r_0 -tól r -ig:

$$V' = \pi z N / r_0^2 - r^2 / \quad 7.15$$

Itt $V' = V_0 - V$ az egységnyi területre eső elkülönült folyadék térfogata.

Ha r_0^2 és r^2 -et kifejezzük a / 7.11 / és / 7.12 / egyenletből és behelyettesítjük / 7.15 /-be, akkor feltételezve, hogy:

$$\frac{N_0}{z_0} = \frac{N}{z} \quad \text{és } \Delta p \text{ konstans, átrendezés után kapjuk:}$$

$$v = v_0 / 1 - \frac{k_1 V'}{v_0} / 2 \quad 7.16$$

ahol:

$$k_1 = \sqrt{\frac{\pi \Delta p N}{8 \zeta \eta} \frac{1}{\pi \zeta N}} \quad 7.17$$

A $k = \frac{2k_1}{\sqrt{v_0}}$ jelölést bevezetve:

$$\frac{dV'}{dt} = \sqrt{v_0} / 1 - \frac{kV'}{2} / 2 \quad 7.18$$

s az egyenletet integrálva 0-tól t-ig illetve 0-tól V-ig:

$$t = \frac{2V'}{v_0 / 2 - kV' / 2} \quad 7.19$$

amelyből a végső alak:

$$\frac{t}{V'} = \frac{k}{2} t + \frac{1}{v_0} \quad 7.20$$

Ha tehát a t/V' hányadost ábrázoljuk az idő függvényében, úgy egyenest kapunk, amelynek iránytangense a drainage sebességi állandója, a tengelymetszet a kezdeti sebesség $/v_0/$ reciproka.

A drainage kinetikájának tanulmányozása során kiderült, hogy a folyadékfilmek két csoportba sorolhatók, ugymint "mobilis" és "merev" filmek.

A mobilis filmekben a folyadékáramlás gyors és a Plateau-peremben turbulens áramlás lép fel.

Egyedi filmek optikai vizsgálatokor vízszintes interferenciacsíkok észlelhetők.

A merev filmekben a folyadékáramlás lassu, az interferenciacsíkok rendezetlenek, ami a filmvastagság lokális változására utal. A filmek típusát a felületi film /a felületaktív anyag monomolekuláris rétege/ természete szabja meg. A tiszta felületaktív anyag oldataiból általában mobilis filmek képződnek. Itt kicsi a kölcsönhatás a molekulák között, a felületi film viszkozitása alacsony. Merev filmet képeznek bizonyos felületaktív anyag kombinációk.

A legjellemzőbb és legismertebb összetétel a laurilszulfát-laurilalkohol kombináció.

A molekulák közötti nagyobb kölcsönhatások "zártabb" elrendezést, a felületi film nagyobb viszkozitását eredményezik. Ez a hatás azonban csak addig érvényesül, amíg a felületi film kompakt, amíg magas a felületi viszkozitás.

A kölcsönhatás adott hőmérsékleti érték felett megszűnik, így a merev film mobilissá válik.

Ez az átmeneti hőmérséklet /FDTT/ az összetétel függvénye, a rendszerre jellemző érték. Meghatározott hőmérsékleten felül tehát minden film mobilis.

E hőmérséklet értéknél a drainage sebessége is ugrásszerűen megnő, összefüggésben a felületi viszkozitás változásával.

Ez az átmenet jól tanulmányozható a habképző oldat felületi viszkozitása hőmérsékletfüggésének mérésével.

Becher és Del Vecchio / 43 /, Ross / 32 / továbbá Epstein / 104, 105 / kimutatták, hogy az átmenet ugyanannál a hőmérsékletnél következik be, ahol a felületi viszkozitás értéke is drasztikusan lecsökken.

Ez a tény kétségtelen bizonyítéka a felületi viszkozitás és a drainage kinetikája közötti összefüggésnek.

Johannes és Whitaker matematikai elemzése / 106 /, amely meglehetősen idealizált alternatíva a komplex folyamat leírásában, szintén hasznos ismereteket nyújt a kísérleti eredmények megbízhatóbb interpretálásához.

8. A habok diszperzitásfokának változása

A habok általában polidiszperz rendszerek.

A diszperzitásfok jelentősen befolyásolja a többi tulajdonságot, s az idővel változik.

A diszperzitásfok időbeni változásának követése lehetőséget nyújt a hab destabilizálódásának kinetikai tanulmányozására. Ha paraméterként a hab fajlagos felületét tekintjük, akkor a fajlagos felület csökkenésének sebességi állandója a habstabilitás kvantitatív mérőszámának vehető.

Az e témakörben megjelenő számos tanulmány eredményei azt igazolják, hogy a diszperzitásfok változásának elsődleges oka a gázdifфуzió, a filmek kollapszusa elhanyagolható.

A diszperzitásfoknak gázdifфуzió hatására bekövetkező vizsgálatával Clark és Blackman / 91 /, majd De Vriess / 90 / foglalkozott részletesen.

A permeabilitás elemzésénél láttuk, hogy az átlagos buborékméret változása a difфуzió során:

$$r_o^2 - r_t^2 = \frac{4RT}{P_o} \cdot \frac{DS\gamma}{h} t \quad 8.1$$

A buborékméret eloszlása a következő matematikai megoldással adódik:

$$F(r) = \frac{6\alpha r}{1+\alpha r^2/4} \quad 8.2$$

ahol α - az eloszlási függvény paramétere.

A hab fajlagos felülete:

$$\varepsilon = \frac{F}{V} = \frac{\bar{F}}{\bar{V}} \quad 8.3$$

ahol:

- F - a gáz-folyadék határfelület,
- V - a hab térfogata,
- $\bar{F}$ - a buborékok közepes felülete,
- $\bar{V}$ - a buborékok közepes térfogata.

Másképpen:

$$\varepsilon = \frac{4r_F^2 \pi}{4/3 r_V^3 \pi} = \frac{3r_F^2}{r_V^3} \quad 8.4$$

A közepes sugarak kifejezhetők α -val / 107 /:

$$r_F^2 = \int_0^\infty r^2 F / r / dr = \int_0^\infty \frac{6\alpha r^3}{1+\alpha r^2/4} dr = \frac{1}{2\alpha} \quad 8.5$$

$$r_V^3 = \int_0^\infty r^3 F / r / dr = \int_0^\infty \frac{6\alpha r^4}{1+\alpha r^2/4} = \frac{3}{16\alpha^{3/2}} \quad 8.6$$

Behelyettesítve r_F^2 -t és r_V^3 -t / 84 /-be:

$$\varepsilon = \frac{8}{\pi} \alpha^{1/2} \quad 8.7$$

A buborékok közötti gáztranszport során a buborékszám / N / az idő függvénye / 90 /:

$$N_t = \frac{N_0}{/1+k_1 t/3} \quad 8.8$$

Ha a habban levő gáz térfogata állandó, akkor:

$$N_t = \frac{4}{\pi^2} V_g \alpha^{3/2} t \quad 8.9$$

és behelyettesítve / 8.8 /-ba:

$$\alpha_t = \frac{\alpha_0}{/1+k_2 t/2} \quad 8.10$$

A fajlagos felület kifejezhető α -val:

$$\varepsilon = \frac{8}{\pi} \alpha^{1/2} \quad 8.11$$

Ezt behelyettesítve / 8.10 /-be:

$$\varepsilon_t = \frac{\varepsilon_0}{1 + kt} \quad 8.12$$

vagy:

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_t}{\varepsilon_t} = kt \quad 8.13$$

A diszperzitásfok változásának tanulmányozásában leggyakrabbi eljárás a buborékméret eloszlás időbeni változásának fotometriás követése.

Mivel a fajlagos felület és a belső nyomás összefügg, egy újabb lehetőség is adódik.

A buborék belsejében uralkodó tulnyomás:

$$\Delta P = 2\gamma / r \quad 8.14$$

Tegyük fel, hogy a diffúzió hatására n mol gáz áramlik az r_1 kezdeti sugaru buborékból az r_2 kezdeti sugaruba:

$$nRT = \frac{4}{3} r^3 \pi / \frac{2\gamma}{r} + P/ \quad 8.15$$

így a fenti folyamatra:

$$RT \, dn = \frac{16}{3} \gamma r \, dr + 4Pr^2 \, dr \quad 8.16$$

A két buborékban a gázmennyiség változása ellentétesen egyenlő:

$$\frac{16}{3} \pi \gamma r_1 \, dr_1 + 4\pi r_1^2 \, dr_1 = \frac{16}{3} \pi \gamma r_2 \, dr_2 + 4\pi r_2^2 \, dr_2 \quad 8.17$$

vagyis:

$$3P\Delta V + 2\gamma \Delta A = 0 \quad 8.18$$

A habokban a drainage hatására az eredetileg gömbalaku buborékok poliéderekké alakulnak, ahol a lamellák görbülete igen kicsi.

Azonban a különböző méretű buborékok közötti eredeti nyomáskülönbség ezzel nem egyenlítődik ki / 108 /.

Két egyenlő méretű poliéderes buborék közötti lamella görbülete gyakorlatilag zérus, de ha nagyobb a méretkülönbség, nő a görbület is.

A poliéderes buborékokban uralkodó tulnyomás / $p-P$ / értékének megfelelően tételezzük fel egy "ekvivalens" sugarat /amely sugaru gömbben ugyanazon tulnyomást kapnánk/.

$$r = \frac{4\gamma}{p-P} \quad 8.19$$

Egy poliéderes buborék térfogata V kifejezhető az ekvivalens sugárral mint

$$V = ar^3 \quad 8.20$$

hasonlóan:

$$A = br^2 \quad 8.21$$

A buborékokban levő gáz nem expandálhat szabadon, mert ez a felület növekedésével jár, s a stabilitás feltétele:

$$/p-P/dV = \gamma dA \quad 8.22$$

ebből következik, hogy / $b=6a$ /:

Ha a rendszer i számú buborékot tartalmaz, akkor:

$$V=a_1r_1^3 + a_2r_2^3 + a_3r_3^3 + \dots + a_ir_i^3 = \sum_{i=0}^i a_ir_i^3 \quad 8.23$$

$$A = b_1 r_1^2 + b_2 r_2^2 + b_3 r_3^2 + \dots + b_i r_i^2 = \sum_0^i b_i r_i^2 \quad 8.24$$

A gáz teljes mennyisége a habban:

$$\sum_0^i p_i V_i / RT \quad \text{ahol} \quad p_i = P + \frac{4\gamma}{r_i} \quad 8.25$$

A gáztörvény alapján:

$$n = \frac{\sum_0^i p_i V_i}{RT} = \frac{\sum_0^i \left[P + \frac{4\gamma}{r_i} \right] V_i}{RT} = \frac{PV + \frac{2}{3}\gamma \sum_0^i b_i r_i^2}{RT} = \frac{PV + \frac{2}{3}\gamma A}{RT} \quad 8.26$$

Tehát a hab "állapotegyenlete":

$$nRT = PV + \frac{2}{3}\gamma A \quad 8.27$$

A habban az átlagos nyomás:

$$\bar{P} = \frac{\sum_0^i p_i V_i}{\sum_0^i V_i} \quad 8.28$$

azaz:

$$\bar{P} = \frac{nRT}{V} = P + \frac{2}{3}\gamma \frac{A}{V} \quad 8.29$$

amelyből:

$$\bar{P} - P = \frac{2}{3}\gamma \epsilon \quad 8.30$$

Tehát a habbal levő nyomás arányos a fajlagos belső felülettel. Zárt rendszerben, konstans hőmérsékleten a haboszlop feletti nyomás / P_t / az idővel nő, megfelelően a fajlagos belső felület, s ezzel / 8.30 / egyenlet szerint a belső nyomás csökkenésének.

Ha a hab teljes kollapszusa után a rendszerben mért tulnyomás p_v , ami nulla percben a habban levő tulnyomást jelenti, akkor t időben:

$$p_{th} = p_v - p_t = \frac{2}{3} \gamma \varepsilon_t \quad 8.31$$

vagyis:

$$\varepsilon_t = \frac{p_v - p_t}{\frac{2}{3} \gamma} \quad 8.32$$

Ilymódon a kezdeti fajlagos felület / ε_0 / a habban:

$$\varepsilon_0 = \frac{p_v}{\frac{2}{3} \gamma} \quad 8.33$$

S miután korábban a fajlagos felület időbeni változására az

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_t}{\varepsilon_t} = kt \quad 8.34$$

egyenletet kaptuk, a haboszlop feletti nyomásváltozás követése kitűnő lehetőség a fajlagos felület változásának kvantitatív, kinetikai tanulmányozásában.

II. A KISÉRLETI MUNKA CÉLJA, MÉRÉSI MÓDSZEREK

1. A habok tanulmányozásának célja

Iparágunk legfőbb törekvése a furási teljesítmények növelése, a minél gazdaságosabb módszer kidolgozása.

A furási gyakorlatban a stabil-hab öblítőközegként való alkalmazása a furási sebesség növelését célzó módszerek között az egyik legperspektivikusabb megoldás / 109 /.

De különleges fizikai tulajdonságai révén a kutbefejezési műveletek hatékonyságának fokozásában is kitűnő eredménnyel alkalmazható a hab / 110 /.

Ezért az egyik legfontosabb feladatunk jelenleg a haböblítéses furás technológiájának a kidolgozása.

Ebben pedig alapvető probléma a hab képződésével és stabilitásával kapcsolatos tényezők megismerése, a habképzésre leginkább alkalmas felületaktív anyagok kiválasztása.

Ez utóbbi kérdés önmagában is meglehetősen bonyolult, hiszen a habképző felületaktív anyagnak a következő feltételeket kell kielégítenie:

- megfelelő habképzőképesség lyukviszonyok mellett,
- megfelelő habstabilitás lyukviszonyok mellett,
- kismértékű adszorpció a szilárdanyagokon /pl. furadék/,
- elektrolitokkal szembeni rezisztencia,
- alacsony koncentrációbani hatékonyság,
- atoxicitás,
- biológiai lebonthatóság,
- s végül fontos az olcsó és könnyű beszerezhetőség.

Laboratóriumi vizsgálataink célja természetesen csak az alapproblémák tisztázása lehetett.

Mégis igyekeztünk a munkaprogramot úgy összeállítani, hogy ezzel a gyakorlati megvalósítás lehetőségéhez minél közelebb kerüljünk. Megkíséreltük - a teljesség igénye nélkül - az elméleti megismerés keresztmetszetét megadni úgy, hogy - legalább érintőlegesen - a műszaki-szakmai szempontokat is érvényesítsük.

2. A vizsgált felületaktív anyagok

A vizsgálat tárgyát képező felületaktív anyagok kiválasztásánál az elsőrendű cél az volt, hogy lehetőleg megfeleljenek az előzőekben említett feltételeknek.

Döntőnek tartottuk továbbá, hogy ipari méretekben beszerezhetőek legyenek, tehát a laboratóriumi vizsgálatok során szerzett információkat - legalább kvalitatíve - közvetlenül hasznosítani tudjuk a gyakorlati feladatok megvalósításában.

Elsősorban ezért esett a választásunk - a megelőző selektív munka eredményei alapján - két hazai beszerzésű, nagyiparilag gyártott felületaktív anyagra, az EVIDET-re és a SOLOVET-re. Azonos, vagy hasonló összetételű termékeket számos ország hoz forgalomba különböző márkanév alatt, amelyek közismerten jó, aktív habképzők.

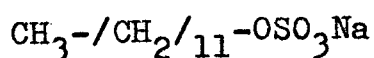
A legtöbb irodalmi adat egyértelműen a Na-laurilszulfát-ról áll rendelkezésre. Ugyanakkor több ipari terméknek is alkotóeleme, ezért egy Na-laurilszulfát mintát is megvizsgáltunk.

Bár a legtöbb habképző felületaktív anyag anionos, a nemionosak rendelkeznek velük szemben bizonyos előnyös tulajdonságokkal.

Ezért negyedikként egy nemionos felületaktív anyag, a LUTENSOL AP-10 /nonil-fenol-poliglikoléter/ vizes oldatainak tulajdonságait tanulmányoztuk.

A vizsgált felületaktív anyag tehát a következők voltak:

Na-laurilszulfát:



Ms: 288,38

Gyártja a Fluka A G, Buchs S G /Svájc/.

Technikai minőségű termék. A felületaktív anyagot a különböző vizsgálatok kivitelezése előtt nem tisztítottuk. Az eredeti kiserelés szerint használtuk fel.

Evidet-27:

Etoxilált zsiralkoholszulfát /az exakt összetétel ismeretlen/.

Ms: 444

Gyártja az Egyesült Vegyiművek /Budapest/. A termék az üzemi nomenklatura szerint a felületaktív anyag 27 %-os vizes oldata. Laboratóriumi vizsgálataink szerint az oldat aktívanyag tartalma 29,1 %.

Solovet:

Dioktil-szulfoszukciónát

Ms: 444

Gyártja az Egyesült Vegyiművek /Budapest/. A termék 44,9% aktívanyag tartalmu vizes oldat.

Lutensol AP-10:

Nonilfenolpoliglikoléter

Ms: 660

Gyártja a Badische Anilin- und Soda Fabrik /NSZK/.

Nagy tisztaságú ipari termék. Molekulánként 10 etilénoxid molekulát tartalmaz.

Adalékanyagok:

Solacrol

Gyártja az Egyesült Vegyiművek /Budapest/.

Mólsulya Na-poliakrilát /hidrolizált PAN/.

Karbowax-20000

Polietilénglikol.

Gyártja a REANAL.

CMC BS-510

Nagymólsulyu karboxi-metil-cellulóz.

A terméket a Caramant Co. bocsátotta rendelkezésünkre.

3. Mérési metodika

3.1 A felületi feszültség meghatározása

A különböző felületaktív anyagok oldatainak felületi feszültség - koncentráció izotermáit $20 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten vettük fel. A felületi feszültséget - a du Nouy féle sztatikus módszert alkalmazva - Krüss gyártmányú /K-8600-as/ Pt-Ir gyűrűs tenziométerrel határoztuk meg. Az oldatokat minden lehetséges esetben közvetlen beméréssel készítettük. Az igen alacsony koncentráció értéknél azonban a mérési pontatlanságok kiküszöbölésére higitásos módszert alkalmaztunk.

Kontroll-méréseink szerint az így végzett mérések eredményei teljes mértékben megbízhatók.

Az oldatok elkészítéséhez minden esetben ionmentes vizet használtunk /ellenállása: $> 5 \cdot 10^5$ ohm.m/.

Az ionmentes víz felületi feszültsége 72,0 dyn/cm volt. Ez azonos a hitelesítő desztillált víz esetén meghatározott felületi feszültség értékkel.

Mérési eredményeink interpretálásához korrekciós tényezőt nem alkalmaztunk.

3.2 A habstabilitás meghatározása

A vizsgálat tárgyát képező felületaktív anyagok különböző koncentrációju oldataiból képezhető habok stabilitásának meghatározására a Bikerman-féle dinamikus módszert alkalmaztuk.

A vizsgálatok kivitelezésére alkalmazott készülék összeállítási rajza az 5. ábrán látható.

Az 1. számú palackból nyomáscsökkentőn /2.sz./ keresztül vezettük a nitrogént a 3. sz. finomszabályozóhoz.

A finomszabályozó utáni nyomást, amely azonos a rendszerre vonatkozó belépési nyomással a 4. sz. Hg-monométerrel ellenőriztük.

Az 5.sz. üvegszűrőn keresztül lépett a gáz a vizsgálati rendszerbe.

A vizsgálati rendszer /6.sz./ 450 cm^3 térfogatu, termosztáló köpennyel ellátott üvegedény. Az alsó rész átmérője kisebb, térfogata 50 cm^3 .

Ide töltöttük, - a vizsgálandó felületaktív anyag meghatározott összetételű oldatát - mindig azonos mennyiségben $/40 \text{ cm}^3/$.

A habstabilitás meghatározása során szigoruan állandó sebességgel nitrogént buborékoltatunk az oldaton keresztül. Az áramlási sebesség szabályozását a belépési nyomás szabályozásával oldottuk meg, az értékét áramlási sebességmérővel ellenőriztük.

A Bikerman módszer lényege, hogy a képződött, egyensúlyi habtérfogat $/V/$ csak a gáz áramlási sebességének $/v/$ a függvénye, azaz:

$$\Sigma = \frac{V}{v} \qquad 3.21$$

Tehát a két érték hányadosa konstans, csak az oldat összetételétől, tulajdonságaitól függő érték, a hab dinamikus körülmények között mért stabilitása $/\Sigma/$.

Azt tisztázandó, hogy valóban nem függvénye a gáz áramlási sebességének, különböző y értékeknél végeztünk méréseket. Természetesen a vizsgálati rendszer méretei meghatározzák az áramlási sebesség felső értékét, mivel az egyensúlyi habtérfogat nő, növekvő áramlási sebességgel. Az alábbi adatok egyértelműen igazolják, hogy a hab dinamikus körülmények között meghatározott stabilitására jellemző kvantitatív érték, amely csak az oldat összetételétől függ.

$2 \cdot 10^{-4}$ mol/lit.

LUTENSOL

$5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.

SOLOVET

v cm ³ /perc.	Σ perc.	v cm ³ /perc.	Σ perc.
5	14,75	5	17,00
10	15,25	10	16,75
15	15,00	15	17,00
20	15,00	20	17,00
25	15,25	-	-

A hőmérsékletváltozás zavaró hatását úgy küszöböltük ki, hogy a rendszert $20 \pm 0,1$ °C-ra termosztáltuk.

3.3 Drainage tanulmányozása

A drainage kinetikai tanulmányozásához szintén az 5. ábrán látható készüléket alkalmaztuk.

A készülék alsó részének átmérője - amint az ábrából kitűnik - kisebb, amire azért volt szükség, hogy az elkülönült folyadék térfogatát minél pontosabban tudjuk leolvasni.

A vizsgálatok során nem állandó, hanem az adott körülmények közötti lehető legnagyobb sebességgel vezettük a gázt, ügyelve arra, hogy az üvegszűrő felett mindvégig kb. 2 mm magasságu folyadékoszlop maradjon. Ezzel kívántuk megakadályozni, hogy a szomszédos porusokon képződő buborékok egyesüljenek.

Előzetes, vizsgálataink szerint ily módon érhető el leggyorsabban, hogy a hab folyadéktartalma viszonylag nagy legyen, s ugyanakkor így kaptuk a legjobban reprodukálható eredményeket is.

Amikor megfelelő - s mindenkor szigorúan állandó - térfogatu hab képződött megszüntettük a gázbevezetést.

Mivel a képződő hab alsó frakciója lényegében gázemulzió, hogy ennek zavaró hatását kiküszöböljük, a leolvasás kezdőpontja néhány mm-rel az üvegszűrő felett volt.

A drainage sebességét mindig azonos körülmények között mértük. A kezdő pillanatban az 500 cm^3 térfogatu hab 30 cm^3 folyadékot tartalmaz.

Mivel a hőmérséklet jelentős hatótényező a drainage folyamataiban is, a vizsgálati rendszert $20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra termosztáltuk.

3.4 A hab belső felületének változása

A hab belső felületének csökkenését tanulmányozva az előbbieken ismertetett készüléket /5. ábra/ alkalmaztuk némi módosítással.

A rendszert hermetikusan zártuk és egy desztillált vízzel töltött differenciál manométerhez csatlakoztattuk.

A differenciál manométer másik ága egy zárt üvegedénnyel volt összekötve, hogy kiküszöböljük a légköri nyomásváltozás esetleges hatását. Mivel a hőmérsékletváltozás a zárt rendszerben nyomásváltozást okoz, ezért a vizsgálati rendszert és az üvegedényt is azonos hőmérsékletre termosztáltuk.

A művelethez ezuttal ultratermosztátot alkalmaztunk, s a vizsgálatokat $20 \pm 0,01$ °C-on végeztük.

A habképzést a 3.3 pontban leírtakkal analóg módon végeztük. A kívánt térfogatu hab képződése után megszüntettük a gázbevezetést, s lezártuk a rendszert.

A hab diszperzitásfokának változásával változik a haboszlop feletti nyomás, s ezt követtük az idő függvényében a differenciál manométer segítségével.

A vizsgálati rendszert fokozottan óvtuk a mechanikai hatásoktól, amelyek a hab esetleges kollapszusát eredményezhették volna.

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

1. A felületaktív anyag adszorpciója a folyadék-gáz határfelületen

A felületaktív anyag molekulái a folyadék-gáz határfelületen adszorbeálódnak, s orientált, monomolekuláris filmet hoznak létre. Az adszorpció a felületi feszültség csökkenését eredményezi. A felületaktív anyag koncentrációja és a felületi feszültség közötti összefüggést a Gibbs egyenlet adja meg:

$$d\gamma = -\Gamma RT \, d\ln c \quad 1.1$$

ahol Γ a felületi többlet / mol/cm² / a $d\gamma/d\ln c$ hányados függvénye, s mint láttuk az egyik legfontosabb tényező a habképződésben. Két felületaktív anyag esetén

$$-d\gamma = RT \Gamma_1 d\ln c_1 + RT \Gamma_2 d\ln c_2 \quad 1.2$$

vagyis

$$\Gamma_1 = \frac{1}{RT} / \frac{d\gamma}{d\ln c_1} / c_2, T \quad 1.3$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} / \frac{d\gamma}{d\ln c_2} / c_1, T \quad 1.4$$

Ennek különösen a habképződésben van szerepe, hiszen a hablamellában a két komponens megoszlása $\alpha_{1,2}$ /

$$\alpha_{1,2} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{\frac{d\gamma}{\ln c_1} / c_2, T}{\frac{d\gamma}{\ln c_2} / c_1, T} \quad 1.5$$

A felületi feszültség - log c függvény töréspontja a micellaképződés kezdetét jelöli. A felületaktív anyagok molekuláinak viselkedését, kölcsönhatásaikat, a felületi film állapotát számos kutató tanulmányozta / 111-113 /.

A szubmicelláris tartományban a molekulák közötti kölcsönhatási energia és az adszorpció szabadenergiája az összetétel és a felületi borítottság / / függvénye / 114 /:

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad 1.6$$

A cmc feletti koncentráció tartományban a micellák szerkezete / 115 /, s a micellaképződésre ható tényezők / 116 / megismerése a döntő.

Az adszorpció folyamat tanulmányozásához felvettük a vizsgált felületaktív anyag felületi feszültség - koncentráció izotermáit.

1.1 Na-laurilszulfát

A Na-laurilszulfátra vonatkozó - felületi feszültség - log c függvényeket a 6. ábra tartalmazza elektrolitmentes közegben, ill. különböző NaCl koncentrációk esetén.

Elektrolitmentes közegben a cmc $3,1 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.-nek adódott. Szükséges megjegyezni, hogy sokkal kisebb mint a tiszta Na-laurilszulfátra vonatkozó, az irodalomból ismert érték. Ugyanakkor a felületi feszültség cmc feletti értéke is alacsonyabb / 30 dyn/cm /.

Ennek ellenére a felületi feszültség - log c függvény nem tartalmaz minimumot, s ez - a fenti tényekkel együtt - egyezik más szerzők / 117-119 / eredményeivel, amelyeket hasonló minőségű Na-laurilszulfáttal kaptak.

Elektrolit /NaCl/ hatására a kritikus micella koncentráció jelentősen csökken, a felületi feszültség határértéke / γ_h / azonban alig változik.

NaCl konc. /mol/lit./	cmc /mol/lit./	γ_h /dyn/cm/	Γ /mol/cm ² /
-	$3,1 \cdot 10^{-3}$	30,0	$1,65 \cdot 10^{-10}$
0,01	$2,2 \cdot 10^{-3}$	30,0	$2,52 \cdot 10^{-10}$
0,1	$8,0 \cdot 10^{-4}$	29,5	$2,47 \cdot 10^{-10}$
0,5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	29,0	$2,39 \cdot 10^{-10}$

A értékeket a Gibbs egyenlet felhasználásával számoltuk, figyelembe véve az elektrolit jelenlétét, ugyanis / 113 /:

$$\Gamma = - \frac{1}{xRT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad 1.7$$

ahol:

$$x = 1 + \frac{C_{NLS}}{C_{NLS} + C_{NaCl}} \quad 1.8$$

A NaCl hatására a felületi többlet értéke jelentősen megnő, de az elektrolitkoncentráció növekedésével alig változik. A szennyező komponens miatt Γ értéke nyilván csak látszólagos.

A felületi többlet változásából úgy tűnik, hogy az elektrolit hatására a felületi film /monolayer/ - egyezésben más szerzők eredményeivel - mintegy összenyomódik.

1.2 Evidet-27

Az Evidet-27-re vonatkozó felületi feszültség- koncentráció izotermákat a 8. ábrán tüntettük fel.

Bár ipari termék, a görbén nincs minimum.

A felületaktív anyag elektrolitmentes oldatában a kritikus micella koncentráció $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. , az ehhez tartozó felületi feszültség 32,5 dyn/cm. A cmc nemionos felületaktív anyagok és az alkilszulfátok cmc-je közötti érték, megfelelően az anyag kémiai szerkezetének.

A különböző oldatösszetételekre vonatkozó jellemző értékek a következők:

NaCl konc. /mol/lit./	cmc /mol/lit./	γ_h /dyn/cm/	Γ /mol/cm ² /
-	$2,4 \cdot 10^{-4}$	32,5	$1,52 \cdot 10^{-10}$
0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	32,0	$1,81 \cdot 10^{-10}$
0,5	$0,8 \cdot 10^{-4}$	31,5	$1,78 \cdot 10^{-10}$

Növekvő elektrolitkoncentrációnál a cmc csökkenése alacsonyabb mint a Na-laurilszulfát esetén.

A felületi többlet is jelentéktelen mértékben változik, tehát a NaCl-hatása a felületi film kondenzációs állapotára elenyésző.

Ezek a tények azt mutatják, hogy az ionos jelleg ellenére az Evidet-27 tulajdonságai közelebb állnak a nemionos felületaktív anyagok tulajdonságaihoz.

1.3 Solovet

A Solovet szintén ipari termék, az üzem /EVM/ tájékoztatása szerint dioktil-szulfoszukciónát.

Hatékony felületaktív anyag, jó habképző. Azonos összetételű terméket hoz forgalomba pl. Cyanamid Aerosol OT márkanévvel. A Solovet felületi feszültséget csökkentő hatását a 7. ábra mutatja be a koncentráció függvényében. A kritikus micellakoncentráció értéke $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/lit., az ionos felületaktív anyagokra jellemző magas érték.

Az ehhez tartozó felületi feszültség 28,0 dyn/cm.

A rendelkezésre álló adatok alapján, a Gibbs egyenlet alkalmazásával a felületi többlet $2,8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm².

Ebből következik, hogy egy molekula felületigénye $59,5 \text{ \AA}^2$.

Amint a 7. ábrából - és a következő adatokból - kitűnik az elektrolitkoncentráció /NaCl/ növekedtével a kritikus micella koncentráció és a felületi többlet csökken

NaCl konc. /mol/lit./	cmc /mól/lit./	γ_h /dyn/cm/	Γ /mol/cm ² /
-	$1,8 \cdot 10^{-3}$	28,0	$2,8 \cdot 10^{-10}$
0,01	$1,0 \cdot 10^{-3}$	28,0	$2,57 \cdot 10^{-10}$
0,05	$0,34 \cdot 10^{-3}$	28,0	$2,22 \cdot 10^{-10}$
0,1	$0,21 \cdot 10^{-3}$	27,5	$2,13 \cdot 10^{-10}$
0,2	$0,15 \cdot 10^{-3}$	27,0	$2,07 \cdot 10^{-10}$
0,5	$0,13 \cdot 10^{-3}$	26,5	$2,05 \cdot 10^{-10}$

Láthatóan a Solovet esetén az elektrolit hatása különösen nagy a kritikus micella koncentráció változására. Hiszen már 10^{-2} mol/lit. NaCl hatására is közel felére csökken a cmc, amíg ez pl. a Na-laurilszulfát esetén. 0,1 mol/lit. NaCl koncentrációnál sem következett be. 0,2 mol/lit. NaCl-nál viszont a cmc több mint tízszer kisebb az elektrolitmentes közegben meghatározott értékenél. A felületi többlet függése az elektroltkoncentrációtól nem jelentős 0,05 mol/lit. NaCl tartalom felett.

1.4 Lutensol AP-10

Közismert, hogy a nemionos felületaktiv anyagok az ionosaknál sokkal alacsonyabb koncentrációban is jelentős felületaktivitást mutatnak. Következésképpen a kritikus micella koncentráció értéke is sokkal alacsonyabb.

Ez tűnik ki a 9. ábrából, amelyben a Lutensol AP-10-re vonatkozó mérési adatokat tüntettük fel. A kritikus micellakoncentráció $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol/lit., amely megegyezik P.Joos / 73 / és Lange / 119 / eredményeivel.

A nemionos felületaktív anyagok kémiai összetételüknél fogva igen jó elektrolittűrők. Ezt alátámasztják a következő adatok, amelyek szerint elektrolit /NaCl/ hatására csak jelentéktelen mértékben változnak a Lutensol oldat tulajdonságai.

NaCl konc. /mol/lit./	cmc /mol/lit./	γ_h /dyn/cm/	Γ /mol/cm ² /
-	$8,0 \cdot 10^{-5}$	32,0	$3,06 \cdot 10^{-10}$
0,1	$7,5 \cdot 10^{-5}$	32,0	$2,97 \cdot 10^{-10}$
0,5	$6,0 \cdot 10^{-5}$	32,0	$2,83 \cdot 10^{-10}$

Észrevehető változás tehát csak 0,1 mol/lit. NaCl koncentráció felett várható.

A kísérleti adatokból számítva a nonilfenol-poliglikoléter molekula felületigényére $50 \text{ \AA}^2$ adódott, amely igen jól egyezik az irodalmi értékkel.

2. A habok stabilitása

Termodinamikai szempontból minden hab instabil, azaz a gyakorlatban stabilnak tekintett habok metastabilok. A stabilitást - mint láttuk - több tényező befolyásolja /drainage, permeabilitás, elaszticitás, stb./, de gyakorlati értelemben végülis a hab térfogatváltozásának, kollapszusának sebessége a jellemző ennek a paraméternek. Ezért a meghatározására irányuló módszerek többségének az alapelvéül is ez szolgál.

Mi a különböző felületaktív anyagok oldataiból képezett habok stabilitásának meghatározására Bikerman dinamikus módszerét alkalmaztuk.

2.1 Na-laurilszulfát

A vizsgálatok során az adott körülmények közötti, lehető legalacsonyabb, még jól szabályozható áramlási sebességet $v=10\text{cm}^3/\text{perc}$ alkalmaztuk. Növekvő felületaktív anyag koncentrációnál meghatároztuk az "egyensúlyi" habtérfogatot V / A Na-laurilszulfát elektrolitmentes oldata és különböző elektrolitkoncentrációju $0,001$; $0,01$; $0,1$; $0,5$ mol/lit. NaCl/ oldatai esetén.

Az így nyert v/perc értékeket a koncentráció függvényében a 10. ábrán tüntettük fel. A Na-laurilszulfát oldatai esetén kb. $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. koncentrációtól kezdődően képződik mérhető stabilitásu hab.

Növekvő koncentrációval a hab stabilitása is nagymértékben növekszik és 10^{-3} mol/lit.-től már az általunk alkalmazott rendszerben nem mérhető.

Sajnos a készülék méretei lehatárolják a mérési lehetőségeket.

A Na-laurilszulfát kritikus micella koncentrációja $3,1 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. Tehát már a cmc alatti koncentrációértéknél is rendkívül nagy stabilitásu habot kapunk.

E koncentráció tartományban is olyan stabil, nagy mechanikai ellenállóképességgel rendelkező filmek képződnek, amelyek kollapszusa nem következik be a mérés időtartama alatt.

Bár a hab diszperzitásfoka szemmel láthatóan változik és a folyadéktartalom is rendkívül kicsi lesz, de a felületaktív anyag adszorpciója, valamint a stabilizáló komponens akkumulációja a hablamellában elegendő annak stabilizálásához. Ezek az u.n. merev filmek /lásd drainage/ extrém nagy stabilitással rendelkeznek.

Eredményeink kvalitatíve megegyeznek P.Joos / 70 / - Na-laurilszulfát stabilitására vonatkozó - azonos módon meghatározott adataival.

Elektrolit /NaCl/ hatására a hab stabilitása erőteljesen csökken. Növekvő elektrolitkoncentrációnál folyamatosan nő a felületaktív anyag koncentráció, amelynél még mérhető stabilitásu habot kapunk.

Elegendő nagy elektrolittartalomnál /0,1 mol/lit. NaCl/ a hab stabilitása a mérhető tartományban a felületaktív anyag koncentrációjának növekedésével közel konstanssá válik.

Ez valamivel a kritikus micella koncentráció felett következik be.

Mint korábban láttuk a Na-laurilszulfát cmc-je 0,1 mol/lit. NaCl koncentráció esetén $8,0 \cdot 10^{-4}$ mol/lit., s a hab stabilitása $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. felett gyakorlatilag állandó marad.

Az elektrolit koncentrációját tovább növelve a hab stabilitása nagymértékben csökken, s végül instabillá válik.

A habok stabilitásának csökkenése az elektrolitok hatására azért következik be, mert csökken a felületi filmhez kapcsolódó elektromos kettős réteg potenciálja.

A felületi /elektrokinetikus/ potenciál csökkenése arányos a hab stabilitásának csökkenésével.

2.2 Evidet-27

Az Evidet-27 oldatából képezett habok dinamikus stabilitását $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit. koncentráció felett tudtuk meghatározni / 11. ábra /.

A stabilitás a koncentráció növekedésével nagymértékben nő, kb. a cmc-ig $/2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/lit./ utána a görbe kissé ellaposodik, és $4 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. koncentráció felett a stabilitás már nem mérhető. A tiszta felületaktiv anyagoknál - az irodalmi adatok szerint - a habstabilitás a cmc után konstans lesz.

Az általunk vizsgált - s minden bizonnyal szennyezett - Na-laurilszulfát esetén ugyanakkor a cmc alatti tartományban extrém nagy stabilitás jelentkezett.

Az Evidet-27 e szempontból közbenső helyet foglal el, amennyiben a hab stabilitása a cmc felett sem állandósul, és igen nagy stabilitást csak kb. a cmc kétszerese felett ér el. Szükséges megjegyezni, hogy elvileg azonos viselkedést tapasztaltunk a drainage tanulmányozása során is. Az Evidet-27 esetén - úgy tűnik - csak a cmc után képes a stabilizáló komponens olyan mértékben felhalmozódni a hablamellában, hogy jelentős stabilitásnövekedést eredményezzen.

NaCl adalékolás hatására a hab stabilitása erőteljesen csökken. Az Evidet-27 elektrolitmentes és NaCl-ot különböző koncentrációkban tartalmazó oldataiból képezett habok koncentráció függvényében mért stabilitási adatait a 11. ábra tartalmazza. Láthatóan a stabilitás csökkenése 0,1 mol/lit. NaCl koncentrációtól válik igazán jelentőssé és nagyobb felületaktiv anyag koncentrációnál közel állandó marad.

Ez méginkább érvényes és szemléletes 0,5 mol/lit. NaCl koncentráció esetén. Pl. a $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. Evidet-27 koncentráció esetén / a cmc $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/lit./ 0,5 mol/lit. NaCl hatására a stabilitás kb. felére csökken.

Magas elektrolitkoncentrációnál azonban a stabilizáló ágos hatása nem képes ellensúlyozni a felületi potenciál csökkenése által okozott stabilitáscsökkenést.

2.3 Solovet

A teljes felületaktiv anyag koncentrációtartományban jól mérhető hanstabilitásokat kaptunk.

A Σ értékeket -, amelyeket a 12. ábrán tüntettünk fel a koncentráció függvényében különböző elektrolitkoncentrációknál - ez esetben $20 \text{ cm}^3/\text{perc}$ gáz áramlási sebesség mellett határoztuk meg. Az extrapolált legkisebb koncentrációérték, amelytől kezdődően a habstabilitás meghatározható $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/lit.}$ Növekvő felületaktiv anyag koncentráció-nál - elektrolitmentes közegben - a hab stabilitása is növekszik és kevéssel a kritikus micella koncentráció $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$ felett, $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$ -nél határértéket ér el, s utána konstans marad.

Következésképpen a habstabilitási függvényből jó közelítéssel meghatározható a cmc értéke.

Elektrolit /NaCl/ hatására - amint a 12. ábrából kitűnik - csak magasabb felületaktiv anyag koncentrációknál képződik mérhető stabilitású hab, tehát a stabilitás növekvő elektrolitkoncentrációval folyamatosan csökken.

Meglepő, hogy a hab stabilitása nagyobb elektrolit tartalomnál gyakorlatilag zérus, olyan felületaktiv anyag koncentrációnál is, amely a felületi feszültség meghatározása szerint a cmc felett van. Ez nyilván abból adódik, hogy az elektrolit hatására a Solovet vizoldhatósága igen rossz lesz. Így az anyag "felületaktivitása" nő ugyan, de nem képes stabil habot.

CaCl_2 adagolása esetén ez a hatás még erősebben érvényesül. Az elektrolitkoncentrációt növelve az oldat opállossá majd áttetszővé válik jelezve, hogy vízben oldhatatlan termék képződött.

A Solovet elektrolittűrése messze a legrosszabb a vizsgált felületaktiv anyagok közül.

2.4 Lutensol AP-10

A Lutensol AP-10 oldataiból képezhető hab dinamikus stabilitását szintén $20 \text{ cm}^3/\text{perc}$ gáz áramlási sebesség mellett határoztuk meg.

A 13. ábrán látható, hogy kb. $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/lit.}$ koncentrációtól kezdve képződik mérhető stabilitású hab.

Növekvő felületaktív anyag koncentrációval a stabilitás nagymértékben nő és 10^{-4} mol/lit. -től kezdődően konstans marad.

Tehát a Lutensol AP-10 esetén is alkalmas a habstabilitási görbe a $\text{cmc} / 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/lit.}$ közelítő értékének meghatározására.

A cmc felett a Lutensol esetén kapott habstabilitási érték $/15,0 \text{ perc/}$ közel azonos a Solovet-re vonatkozó értékkel $/17,0 \text{ perc/}$.

Elektrolit $/\text{NaCl}, \text{CaCl}_2/$ hatására a habstabilitás erőteljesen csökken.

A NaCl-ot különböző koncentrációban tartalmazó Lutensol oldatokra vonatkozó habstabilitási értékeket is a 13. ábrán tüntettük fel. Láthatóan $1,0 \text{ mol/lit.}$ NaCl koncentráció felett a hab instabillá válik.

CaCl_2 esetén 10^{-3} mol/lit. elektrolit koncentráció hatására már jelentős stabilitás csökkenés következik be, $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit.}$ felett pedig rendkívül instabil habot kapunk $/14. \text{ ábra/}$.

3. A drainage kinetikai tanulmányozása

Az alkotófázisok nagy sűrűségkülönbsége miatt a folyadékfázis akkumulációja a haboszlop alatt spontán, relative nagy sebességgel végbemenő folyamat. A drainage sebességének jellemzésére, kinetikailag kvantitatív leírására számos fél, vagy teljesen empirikus összefüggést dolgoztak ki. Mint láttuk a drainage folyamatát, sebességét számos tényező befolyásolja. Ezek eredő, komplex hatása következtében a habfilmeket két csoportra oszthatjuk, ugymint "merev" /rigid/ filmek és "mobil" filmek.

Az előbbiek esetén a drainage sebessége alacsony, a hab u.n. "slow-draining" típusu. Mobil filmek alkotta habokban a fázisok elkülönülésének sebessége igen nagy, a hab "fast draining" típusu.

Hogy az aktuális hab hogyan viselkedik, az az oldat összetételének és a kísérleti körülményeknek a függvénye. Megvizsgáltuk hogyan hat a drainage sebességének alakulására a :

- a felületaktív anyag koncentrációjának növekedése,
- a folyadékfázis viszkozitásának változása polimer adalékolás hatására,
- a növekvő hőmérséklet.

Ez a vizsgálati sor természetesen csak a legalapvetőbb tényezők tanulmányozását tette lehetővé.

3.1 A felületaktív anyag koncentrációjának hatása

3.1.1 Na-laurilszulfát

A drainage kinetikai tanulmányozása során először kvantitativ vizsgálatokkal meghatároztuk azt a cmc alatti legkisebb koncentrációt, amely még megfelelően stabil habot biztosít ahhoz, hogy a drainage sebességét a hab belső tulajdonságai határozzák meg, s ne a habfilmek kolapszusa. Ezzel kívántuk elérni továbbá azt is, hogy a vizsgálat tartalma alatt a habtérfogat ne változzon olyan mértékben, amely nem felel meg a kiértékeléshez alkalmazott egyenletek levezetésében megjelölt feltételeknek.

A Na-laurilszulfát oldata esetén ez a legkisebb koncentrációérték $3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/lit.-nek adódott. Ezután folyamatosan növeltük a koncentrációt mindaddig, amíg a drainage sebessége a koncentráció függvényében konstanssá nem vált. Minden egyes koncentrációértéknél a drainage sebessége az idő függvényében csökken.

Ezt a tényt reprezentálja a 16. ábra, ahol az elkülönült folyadék térfogata - idő összefüggést tüntettük fel.

Láthatóan a koncentráció növekedésével is intenzíven csökken a drainage sebessége.

Meg kell jegyezni, hogy a kinetikai vizsgálatok minden esetben kitűnően reprodukálhatók voltak. Ez amellett, hogy az általunk alkalmazott módszer használhatóságát bizonyítja - természetesen a kísérleti körülmények következetes és szigorú betartása mellett - kielégítő biztosítéknak látszik a kapott eredmények megbízható elemzéséhez és az adatok diszkussiójához.

Az 1. táblázat erre vonatkozóan mutat be egy jellemző adatsort.

Az összetartozó térfogat - idő értékpárok közötti tapasztalható eltérés feltétlenül a lehetséges leolvasási hiba határán belül van. Az első lépésben a kinetikai eredmények kvantitatív értékeléséhez a

$$\frac{t}{V'} = \frac{k}{2} t + \frac{1}{v_0} \quad 3.1$$

összefüggést alkalmaztuk.

Krugljakov és Taube / 120 / különböző felületaktív anyagokkal képezett habok esetén igen jó eredménnyel alkalmazták a fenti egyenletet.

A Na-laurilszulfát esetére a 17. ábra mutatja különböző koncentrációértékekre vonatkozóan a / 3.1 / egyenlet alkalmazhatóságát. Amint az ábrából kitűnik, a viszonylag rövid kezdeti szakasztól eltekintve az egyenlet érvényes és kinetikailag kitűnően írja le a folyamatot.

A $\frac{t}{V'}$ -t értékpárok minden esetben, igen jó közelítéssel egy egyenesre esnek. A grafikus ábrázolás kiértékeléséből két, a drainage kinetikájára jellemző paramétert határozhatunk meg. A tengelymetszet a drainage extrapolált kezdeti sebességének reciproka, amely a kezdeti szakasz eltérése miatt csak viszonylagos érték, a valóságos érték ennél valamivel mindig kisebb.

Az iránytangens a drainage sebességi állandója.

A 22. ábrán tüntettük fel mindkét paraméter koncentrációfüggését. A drainage sebességi állandója folyamatosan - de nem lineárisan - növekszik a koncentráció növekedésével és kb. $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. után konstans marad.

A drainage kezdeti sebessége / v_0 / analóg módon változik, azonban a határértéket valamivel nagyobb koncentrációnál, $8,7 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.-nél éri el. Ezen koncentrációérték felett tehát mindkét paraméter konstans marad.

A sebességi állandó legkisebb értéke $0,85 \text{ cm}^{-1}$, a végső, legmagasabb érték $1,2 \text{ cm}^{-1}$.

Ugyanakkor a kezdeti sebesség $1,69 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$ -ről $0,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$ -ra csökken. A határértékhez tartozó koncentrációérték $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$, amely közel háromszorosa a kritikus micellakoncentrációnak / $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$ /.

Tehát ellentétben a habok többi tulajdonságaival, amelyek a cmc közelében érik el maximális értéküket, a drainage sebessége a cmc-nél meg sem közelíti a végső, minimális értéket.

Mint láttuk a sebességi állandó és a kezdeti sebesség nem ugyanazon koncentrációtól kezdődően lesz konstans.

Ez azt a feltevést igazolja, hogy a két paraméter nem ugyanazon tényezők függvénye.

S.Ross / 98 / tanulmánya szerint sok hab esetén alkalmas a drainage kinetikájának leírására az

$$L_f = \frac{1}{k} = \frac{t}{\ln v_0/v} \quad 3.2$$

összefüggés.

Ezt többek között érvényesnek találta Na-laurilszulfát oldatából képezett habokra. Ez indított bennünket arra, hogy megkíséréljük korábban ismerttetett eredményeink kiértékelését a fenti egyenlettel.

Amint 20. ábra mutatja ez az összefüggés sem írja le kielégítően a drainage kezdeti szakaszát. Ettől eltekintve azonban az egyenlet kielégítő érvényességgel alkalmazható. Az a tény, hogy a drainage kezdeti sebessége nagyobb a / 3.2 / egyenletnek megfelelőnél egyezik S.Ross eredményével, s valószínűleg el kell fogadni e problémára vonatkozóan J.W. McBain magyarázatát.

A drainage kezdeti szakaszában, amikor a hab folyadéktartalma nagy, a hablamella vastag, a gravitáció hatására a folyamatra extrém nagy, sokkal nagyobb az egyéb tényezőkénél. Ez a Gibbs által is elsőként említett tényező kétségtelenül döntő szerepet kell hogy játszon a folyamat első szakaszán.

A 24. ábra mutatja az L_f értékek koncentrációfüggését. L_f értéke - amely a folyadék közepes élettartama a habban - folyamatosan nő, növekvő koncentrációval s ugyancsak $8,7 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációtól kezdődően lesz konstans hasonlóan v_0 -hoz.

A $3,5 \cdot 10^{-3}$ - $8,7 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációtartományban L_f 150 sec-ról 600 sec-ra nő.

Megvizsgáltuk továbbá a Ross, Miles és Shedlovsky / 96 / által kidolgozott fémpirikus egyenlet

$$k t = V + a \log V + b$$

alkalmazhatóságát is. A "három pont" módszerrel - mivel az egyenlet három empirikus állandót tartalmaz - megbecsült konstansok értékeit / $a=-0,4685$; $b=42,97$; $k=1,113 \cdot 10^{-2}$ /, behelyettesítve, $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. Na-laurilszulfát koncentráció esetén a 15. ábrán látható függvényt kaptuk.

Az ábrából kitűnik, hogy ez az összefüggés sem érvényes a teljes folyamatra. A későbbiek során kiderült, hogy más esetekben még kevésbé alkalmazható, így a kiértékelési módszertől a továbbiakban eltekintettünk.

Mindhárom kiértékelési eljárással kapott paraméterek természetükben és számértékileg különböző de elvileg analóg eredményeket adtak.

Meg kell azonban jegyezni, hogy a legjobb eredményt a /3.1/ egyenlet szolgáltatatta.

3.1.2 Evidet-27

Az Evidet-27 esetén az a legkisebb koncentrációérték, amely a drainage kinetikai tanulmányozásához szükséges feltételeket biztosította $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol/lit.-nek adódott.

Ez a tény rendkívül meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy az Evidet-27 kritikus micella koncentrációja $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. Tehát csak a cmc-nél kb. 4,5-ször nagyobb koncentrációtól kezdődően csökken a drainage sebessége, s ugyanakkor mint láttuk nagymértékben nő a hab stabilitása.

Tehát az Evidet-27 a drainage kinetikája szempontjából még a cmc fölött is mobil filmet képez, azaz u.n. "fast-draining" típus, de kb. 10^{-3} mol/lit.-től a film fokozatosan "merev"-vé válik és "slow-draining" típusba megy át. Nyilvánvalóan olyan rendkívül kis koncentrációban jelenlevő "szennyező" komponensről van szó, amely ugyan erősen felületaktiv, de a felületi film állapotának megváltoztatásához szükséges mennyiségben csak magasabb összközpontációnál akkumulálódik.

Az eredmények értékeléséhez először az Evidet-27 esetén is a / 3.1 / egyenletet alkalmaztuk. A 18. ábrán tüntettük fel néhány koncentrációértéknél a térfogat-idő összefüggést, a 19. ábrán pedig ennek megfelelő t/v' -t függvényeket.

Láthatóan a / 3.1 / egyenlet ez esetben is - hasonlóan a Na-laurilszulfáthoz - kielégítően alkalmazható a folyamat kinetikájának leírására. Azonban a drainage kezdeti szakaszára itt sem kielégítő érvényességű.

A 23. ábra tartalmazza a két karakterisztikus állandó koncentráció függését. Láthatóan a drainage kezdeti sebességének határértéke egészen alacsony $0,40 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, és ezt az értéket $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/lit. koncentrációnál érjük el. A sebességi állandó változása a vizsgált koncentrációtartományban meglepően kicsi, hiszen $1,04 \text{ cm}^{-1}$ -től mindössze $1,2 \text{ cm}^{-1}$ -ig változik.

A sebességi állandó határértékéhez tartozó koncentrációérték $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol/lit.

Érdekes, hogy meglehetősen nagy a különbség a két konstans határértékéhez tartozó koncentráció között /ellentétben a Na-laurilszulfáttal/. A kezdeti sebesség nagymértékű változása $/2,04 \cdot 10^{-2}$ cm/sec-ről/ $0,40 \cdot 10^{-2}$ cm/sec-ra/ a hablamella felületi filmjének állapotában bekövetkező jelentős változásra utal.

Az Evidet-27 esetén is megkíséreltük a / 3.2 / egyenlet alkalmazását a kinetikai adatok értékeléséhez.

A már ismert hiányosságokkal ugyan /21. ábra/, de ez az összefüggés is alkalmazható volt.

A vonatkozó L_f értékeket a koncentráció függvényében a 25. ábrán tüntettük fel.

A görbe lefutása analóg a reciprok kezdeti sebesség - koncentráció görbe fefutásával, s így a határkoncentráció értéke ez esetben is $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/lit.

A vizsgált koncentrációtartományban L_f értéke 165 sec-tól $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol/lit./ végülis 890 sec-ig $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/lit./ nőtt.

Növekvő koncentrációval tehát rendkívül nagymértékben lecsökken az Evidet-tel képezett habokban a drainage sebessége.

3.1.3 Solovet

Mivel a Solovettel képezett hab a kritikus micellakoncentráció alatt meglehetősen instabil, a drainage kinetikáját csak a cmc feletti koncentrációtartományban tanulmányoztuk. A vizsgálatok során kitűnt, hogy a hab bármely koncentrációnál "fast-draining" típusu, az eredmények nehezen reprodukálhatók voltak, és a drainage sebessége nem mutatott észrevehető koncentrációfüggést. A kapott adatok értékelésére a / 3.1 / egyenlet alkalmazható volt.

A drainage sebességi állandója $1,13 \text{ cm}^{-1}$, amely megegyezik a többi felületaktív anyagra kapott értékkel.

A kezdeti sebesség értéke viszont rendkívül magas, $2,4 \cdot 10^{-2}$ cm/sec.

A habstabilitás vizsgálatánál láttuk, hogy Ca^{++} ionok hatására - megfelelő koncentrációban - a Solovet kicsapódik, vízben oldhatatlanná válik.

$5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációju Solovet oldatban folyamatosan növelve a Ca^{++} koncentrációt meghatároztuk a drainage sebességét. Alacsony elektrolittartalom nem befolyásolja a sebességet. Azonban kb. $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. Ca^{++} koncentrációtól kezdődően az oldat opállossá vált jelezve az oldhatóság csökkenését, ugyanakkor a drainage sebessége ugrásszerűen lecsökkent, s ez a hatás kb. $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. Ca^{++} koncentrációnál maximumot ér el. A drainage sebességi állandója lecsökken, $1,13 \text{ cm}^{-1}$ -ről $0,86 \text{ cm}^{-1}$ -re. Ugyanakkor azonban a kezdeti sebesség értéke is nagymértékben csökken $2,4 \text{ cm/sec}$ -ről $0,6 \text{ cm/sec}$ -ra. A hab képződése alatt szemmel látható volt, hogy a buborékok merevek és egymást mintegy taszítva, úgy mozognak mintha az oldatnak extrém nagy viszkozitása lenne, pedig a viszkozitás változatlan maradt. Tovább növelve a Ca^{++} koncentrációt, kb. $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.-től a hab teljesen instabillá vált. Feltehetően a Ca^{++} ionok hatására a felületaktív anyag monomolekuláris filmjének állapota változott meg. A vízben rosszul oldódó Ca-só merev, kvázi-szilárd filmet alkot s ez a drainage sebességének csökkenését eredményezte. A film mechanikai szilárdságának növelése azonban nem elegendő a stabilitáshoz, mert amint a lamellák közül a folyadék elszivárgott a hab pillanatszerűen összeesett. Mindenesetre a fenti tény kitűnő bizonyítéka annak, hogy a felületi film fizikai állapota és a drainage sebessége között meghatározott összefüggés áll fenn.

3.1.4 Lutensol AP-10

Hasonlóan a Solovethez a Lutensol AP-10 is csak a cmc feletti koncentrációtartományban adott megfelelően stabil habot a drainage sebességének meghatározásához.

A hablamellákban a folyadéktartalom rendkívül gyorsan lefolyik, így ezzel a felületaktív anyaggal képezett habok is "fast-draining" típusúak.

A viszonylag nehezen reprodukálható mérési adatok nem mutattak koncentrációfüggést.

Az adatok kiértékelését a / 3.1 / egyenlettel végeztük el. A drainage sebességi állandójának értéke közel azonos a korábban kapott, más felületaktív anyagokkal képezett habokra vonatkozó értékekkel /1,08 cm⁻¹/.

A drainage kezdeti sebessége azonban a Lutensol AP-10 esetén a legnagyobb /3,3 10⁻² cm/sec/.

Ez egyúttal azt is jelenti, hogy az összes nonilfenolpoliglikoléter "mobil" filmet képez, s extrém nagy drainage sebességet mutat, mivel a homológ sorban éppen a tiz etilén-oxid molekulát tartalmazó tag mutatja a legnagyobb habstabilitást és legalacsonyabb drainage sebességet / 121-123 /.

3.2 A habképző oldat viszkozitásának hatása

3.2.1 Na-laurilszulfát

Közismert tény, hogy a habképző oldat viszkozitásának növekedése csökkenti a drainage sebességét. E tényező szelektív vizsgálatánál a felületaktív anyag azonos koncentrációju oldatához növekvő mennyiségben különböző polimereket adagoltunk, s ezáltal különböző, növekvő viszkozitású oldatokat kaptunk.

A Na-laurilszulfát koncentrációja az oldatban minden esetben $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. volt. Ez az cmc-nél valamivel magasabb érték.

A 26. 28. és 30. ábra jellemző térfogat-idő függvényeket mutat különböző viszkozitású oldatokból képezett habokra vonatkozóan, mindhárom polimer esetén. Láthatóan a polimerekkel adalékolt összetételek, s így magasabb viszkozitásértékek esetén is jól alkalmazható / 3.1 / egyenlet /27. 29. és 31. ábra/.

Az ábrákból kitűnik, hogy a drainage kezdeti sebessége csökken - bár nem lineárisan, amint az várható lenne - az oldat viszkozitásának növekedésével. Ugyanakkor azonban a sebességi állandó értéke konstans marad. Az a tény, hogy k értéke számos összetételnél állandó maradt azt látszik igazolni, hogy a sebességi állandó értéke specifikus jellemzője az adott koncentrációju felületaktív anyag oldatának.

A 44. ábra tartalmazza mindhárom polimer alkalmazása esetén a reciprok kezdeti sebesség - viszkozitás függvényt.

A 44. ábra adatai szerint azonos viszkozitás mellett a drainage sebessége a polimer minőségének függvénye.

A drainage sebességében mutatkozó jelentős különbségek arra utalnak, hogy az adalékolt polimert nem lehet olyan inert komponensnek tekinteni, amely csak az oldatfázis viszkozitását növeli meg.

A Na-laurilszulfát esetén a leghatékonyabbnak a Na-poliakrilát /polielektrolit/ mutatkozott.

Ez az extrém nagy mólsúlyu polimer, rendkívül kis koncentrációban is jelentős viszkozitásnövekedést eredményezett, s amíg a viszkozitás értéke 100 %-kal nőtt, a drainage kezdeti sebessége több mint 115 %-kal csökkent.

Az oldat viszkozitását háromszorosára növelve közel harmadrészt csökkent a drainage kezdeti sebessége.

Tul magas viszkozitásértékek azonban szemmel láthatóan zavarták a habképződés folyamatát.

A / 3.2 / egyenlettel történő kiértékelés alapján kapott L_f értékek /38. 39. 40. ábra/ is jelentős mértékben függenek az oldat viszkozitásától. A folyadék átlagos élettartama a habban 370 sec-ról 860 sec-ra nő a viszkozitás megháromszorozódásával.

A polietilén-glikol /K-20000/ - amely nemionos polimer - már kevésbé volt hatékony a Na-laurilszulfát esetén.

Bár a drainage sebességére gyakorolt hatás tendenciózusan azonos a Na-poliakrilátéval, számértékileg jóval kisebb.

A kezdeti sebesség viszkozitásfüggése közel lineárisnak mutatkozott. Ugyanakkor az L_f értékek is egyenesest adnak az oldat viszkozitásának a függvényében / 46. ábra /.

Egy nagymólsúlyu karboximetilcellulóz /CMC/ - amely szintén polielektrolit - bizonyult a legkevésbé hatékonynak. Meglepő volt továbbá ez esetben, hogy alacsony CMC koncentrációnál, tehát viszonylag kis viszkozitásértékeknel indokolatlanul csekély hatást tapasztaltunk a drainage sebességére.

Egyébként kvalitatíve ugyanezt az anomáliát tapasztaltuk egy másik cellulózszármazék /karboximetil-hidroxietyl - cellulóz - CMHEC/ alkalmazása esetén is.

Feltehetően a polimer és a felületaktív anyag molekulái közötti kölcsönhatásról van szó, amely negative befolyásolja a drainage sebességét és lerontja a viszkozitás növekedésének kedvező hatását.

Ezt a feltételezést támasztja alá Botré et al. eredményei / 124 /.

Nagyobb CMC koncentrációknál - és így viszkozitásnál - azonban ez az effektus látszólag háttérbe szorul.

De a CMC hatása az előbbi két polimernél mindvégig kisebb marad. Ez realizálódik a számított L_f értékekben is /46. ábra/.

Végsősoron tehát egyértelműen igazolható volt, hogy az oldatfázis viszkozitásának növekedése a drainage sebességének csökkenése irányában hat, azonban ez a hatás nem független a viszkozitást növelő polimer /vagy általában adalék/ anyagi minőségétől.

3.2.2 Evidet-27

Az Evidet-27 vizsgálatokor is ugyanazt a metodikát követjük mint a Na-laurilszulfát esetén. Az Evidet koncentrációja az oldatban minden esetben $6,75 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. volt. Az oldat viszkozitásának növelése polimer adalékolás hatására egyértelműen a drainage sebességének jelentős mértékű csökkenéséhez vezetett mindhárom polimer alkalmazásakor.

A 32. 34. és 36. ábrán tüntettük fel reprezentáns térfogat-idő értékpárokat, a 33. 35. és 37. ábrán pedig a vonatkozó t/V' -t függvényeket a / 3.1 / egyenlettel történő kiértékelés eredményei alapján.

Korábbi tapasztalatainknak megfelelően a drainage sebességi állandója ez esetben is konstans marad.

Amint az ábrán látható, a reciprok kezdeti sebesség a habképző oldat viszkozitásának lineáris függvénye.

Kitűnik továbbá az ábrából az is, hogy az Evidet-27 esetén is különböző az egyes polimerek hatása, s most a polietilén-glikol /K-20000/ bizonyult a leghatékonyabbnak.

Ez a tény megerősíteni látszik azt a feltevést, hogy a polimerek nemcsak a viszkozitás növelésével befolyásolják a drainage kinetikáját, hanem specifikus hatásuk is van.

S mivel az Evidet-27-nél, amely etoxilált-alkilszulfát, éppen a polietilén-glikol volt a leghatékonyabb, valószínű hogy az összetételi analógia, a kémiai szerkezet bizonyos hasonlósága fontos szerepet játszik.

Kérdéses azonban, hogy önmagában a szerkezeti analógia e a fontos, vagy az ezáltal meghatározott kémiai kölcsönhatások lehetősége.

A poliakrilát közel azonos hatékonyságot mutatott mint a Na-laurilszulfát esetén. Ez nyilván a polimer kitűnő hidrofilitásának s az extrém nagy mólusulynak köszönhető.

A karboximetilcellulóz bizonyult az Evidet-27-el képezett habok esetén is a legkevesbé hatékonynak. Számértékileg a drainage kezdeti sebességének csökkenése azonos a Na-laurilszulfát-nál tapasztalttal. Ugyanakkor most is jelentkező alacsonyabb viszkozitásértékeknel a már ismertetett anomália, de az előbbinél valamivel kisebb mértékben.

Az eredményeket kiértékeljük a / 3.2 / egyenlettel is / 41. 42. 43. ábra /.

Az egyenlet kielégítő érvényességgel volt alkalmazható. A különböző viszkozitású oldatokból képezett habokra vonatkozó L_f értékeket a 47. ábrán tüntettük fel. Ezek az adatok is alátámasztják előbbi megállapításokat.

3.3 A hőmérséklet hatása

3.3.1 Na-laurilszulfát

A hőmérséklet változásának hatását a drainage kinetikájára - az előző vizsgálatoknak megfelelően - a Na-laurilszulfát $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációju oldatából képezett habokon tanulmányoztuk.

A hőmérséklet növekedtével a drainage sebessége folyamatosan nő, de hem tapasztaltunk éles átmenetet, amint az a különböző felületaktív anyagok oldatainak felületi viszkozitásméréseiből következne / 43 /. A kinetikai adatokat a /3.1/ egyenlet szerint értékeljük és a két konstans különböző hőmérsékletértékeknél kapott értékeit a 48. ábrán tüntettük fel. Láthatóan növekvő hőmérséklettel mindkét paraméter értéke csökken.

Megállapítható, hogy 30°C -on még a sebességi állandó és a kezdeti sebesség szerint is a drainage alacsony, a rendszer "slow-draining" típusu.

Kb. 35°C -tól kezdődően azonban a drainage kezdeti sebessége erőteljes növekedést mutat, ugyanakkor a sebességi állandó értéke hirtelen lecsökken.

Mindkét változás a drainage sebességének növekedését jelenti. 40°C -on a rendszer már biztosan "fast-draining" típusu.

Tehát a $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációjú Na-laurilszulfát oldatából képezett hab a $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban megy át a "slow-draining" típusba. Az átmenet nem olyan éles, hogy egy meghatározott hőmérsékletértékhez rendelhetnénk.

Ez az eredmény egyébként megegyezik Ross, Miles és Shedlovsky adataival, akik a drainage sebességének hasonló jellegű hőmérsékletfüggéséről számolnak be tanulmányukban. Ismeretes, hogy a felületi viszkozitás mérésének alapján az átmeneti hőmérséklet /FDTT/ a Na-laurilszulfát-lauril-alkohol rendszerben $41,5^{\circ}\text{C}$.

Ez a hőmérséklet természetesen az összetételnek is függvénye / 43 /.

Általunk az átmeneti hőmérsékletre kapott $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$ alapján nagyon valószínű, hogy a vizsgált Na-laurilszulfát minta lauril-alkohollal szennyezett.

Ez lehet a magyarázata annak is, hogy a hab "slow-draining" típusu alacsony hőmérsékleten, hiszen közzismert, hogy a tiszta Na-laurilszulfát oldata mobilis, "fast-draining" filmet képez. A paraméterek változása semmiképpen nem rendelhető csak az oldat csökkenő viszkozitásának hatásához a hőmérséklet emelkedésével.

Ezt a változás számszerű értéke sem indokolja, de a viszkozitás hatásánál már láttuk, hogy ez nem befolyásolja a sebességi állandó értékét.

Nyilvánvalóan az oldat viszkozitásának és a felületi viszkozitásnak a csökkenése együttesen, komplex módon eredményezi a drainage sebességének növekedését, amelyek közül azonban döntő a felületi viszkozitás, azaz a felületi film fizikai állapotának a megváltozása.

3.3.2 Evidet-27

A drainage sebességének hőmérsékletfüggését az Evidet-27 $6,75 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációju oldatából képezett habokon vizsgáltuk. A vizsgálat során alkalmazott legalacsonyabb hőmérséklet $12,3^{\circ}\text{C}$ volt.

Hasonlóan a Na-laurilszulfáthoz ez esetben is monoton nő a drainage sebessége növekvő hőmérséklettel.

Ezt reprezentálja a sebességi állandó és a reciprok kezdeti sebeség hőmérsékletfüggése, amit a 49. ábrán tüntetünk fel. A görbék egyikén sem látható jellemző töréspont, amely az átmeneti hőmérséklet /FDTT/ értékét egyértelműen meghatározná. Az azonban bizonyos, hogy a hab, amely alacsonyabb hőmérsékleten 20°C "slow-draining" típusu, 30°C felett már "fast-drining" típusu lesz.

A konstanskok hőmérsékletfüggése szerint az átmeneti hőmérséklet /FDTT/ 30°C , vagy valamivel 30°C felett van.

Az Evidet-27 esetén tehát - legalábbis ennél a koncentrációértéknél - meglehetősen alacsony az átmeneti hőmérséklet értéke. Magasabb koncentrációnál azonban, amely az összetétel változását is jelenti, valószínűleg ezen karakterisztikus hőmérséklet értéke is növekszik.

4. A habok diszperzitásfokának változása

A habok destabilizálódásának kinetikai tanulmányozásához a diszperzitásfok, vagy a fajlagos belső felület / / változásának időfüggését használjuk fel. A fajlagos belső felület csökkenése - a gáz hablamellán keresztüli diffúziója hatására - jól követhető a haboszlop feletti nyomásváltozással. A fajlagos felület relatív változása egyenesen arányos az idővel:

$$\frac{\xi_0 - \xi_t}{\xi_t} = kt \quad 4.1$$

Az egyenes iránytangense az adott kísérleti körülmények között a habra jellemző állandó, a habstabilitás kvantitatív mérőszám.

Természetesen az egyenlet érvényessége független a fajlagos belső felület meghatározásának módjától / 125 /.

4.1 Na-laurilszulfát

A vizsgálat sor első szakaszában azt tanulmányoztuk, hogy a fajlagos belső felület nagysága, illetve csökkenésének sebessége függvénye-e a felületaktív anyag koncentrációjának.

Vizsgálataink szerint a Na-laurilszulfát oldataiból képezett habok fajlagos belső felülete $172,5\text{--}175\text{ cm}^{-1}$ a végső nyomásból meghatározva.

Tehát ε_0 nem függvénye a koncentrációnak a vizsgált tartományban. Függ azonban egyéb tényezőktől, elsősorban az üvegszűrő porusméretétől. A destabilizálódás sebességét, a korábban ismerttetett mérési metodikát követve a / 7.1 / egyenlet alkalmazásával határoztuk meg.

Az egyenlet azonban csak kb. 800-1000 sec-ig volt alkalmazható s ezalatt a fajlagos belső felület több mint felére csökkent /kb. 80 cm^{-1} /. Itt a rendszer rövid idő alatt látszólag stabil állapotot vesz fel, a haboszlop feletti nyomás rendkívül lassan változik. A hab teljes kollapszusa csak több mint 16 óra után következett be. Azonban az első szakasz, amely a / 4.1 / egyenlettel értékelhető, jellemző adatokat szolgáltat a vizsgált habra vonatkozóan.

E szakaszra a / 4.1 / egyenlet jól alkalmazható, s a különböző koncentrációknál kapott paraméterértékeket az 50. ábrán tüntettük fel.

Láthatóan növekvő koncentrációval csökken a fajlagos belső felület csökkenésének sebessége.

Amíg a sebességi állandó értéke $1,75 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. felület-aktív anyag koncentrációnál $1,65 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$, ez $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.-nél $1,38 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}\text{ sec}^{-1}$.

A destabilizálódás sebességének koncentrációfüggése - mivel a fajlagos belső felület értéke gyakorlatilag állandó - a hablamella összetételének koncentrációfüggésével hozható kapcsolatba. A gázdifúzióval szembeni rezisztencia növekedése, a felületi film kondenzációs állapotával függ össze.

A drainage-mél tapasztaltakkal analóg változás feltétlenül okozati alapon kapcsolatban kell, hogy álljon.

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy hogyan viselkednek a fenti szempontból a Na-laurilszulfát $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációju oldatból képezett habok elektrolit /NaCl/ hatására.

Mint láttuk elektrolit hatására a kritikus micellakonzentráció és a hab dinamikus stabilitása is csökken.

Ugyanezt tapasztaltuk fajlagos belső felület csökkenésének vizsgálatakor is. Vonatkozó adatainkat az 52. ábra tartalmazza.

Növekvő elektrolitkoncentrációval tehát monoton nő a destabilizálódás sebességi állandója.

Ugyanakkor ξ_0 értéke mindvégig változatlan marad. Amíg azonban a sebességi állandó az elektrolitmentes közegben $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, 0,1 mol/lit. NaCl tartalom esetén már $1,89 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, sec^{-1} .

Elektrolit hatására tehát sztatikus körülmények között is erőteljesen csökken a Na-laurilszulfáttal képezett hab stabilitása.

4.2 Evidet-27

Az Evidet-27 esetén is először a felületaktív anyag koncentrációjának a hatását tanulmányoztuk.

Kisebb koncentrációértéknél / $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/lit./ a fajlagos belső felület is valamivel kisebb volt / $154,6 \text{ cm}^{-1}$ /, növekvő koncentrációval azonban állandónak bizonyult / $161,6 \text{ cm}^{-1}$ /.

Az eredményeket a / 4.1 / egyenlet segítségével értékeltük. Amint az 51. ábrán látható az egyenlet igen jól alkalmazható volt. Meg kell azonban jegyezni, hogy általános tapasztalatok a Na-laurilszulfátnál leirtakkal azonosak voltak, s itt is kb. 800-1000 sec után egy látszólag stabil állapot következett be.

A sebességi állandó értéke növekvő felületaktív anyag koncentrációval csökken.

A dinamikus körülmények között meghatározott habstabilitási értékeknek megfelelően a sebességi állandók nagysága / $1,68 - 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ / közel azonos a Na-laurilszulfátnál meghatározottával,

A NaCl hatását a hab diszperzitásfok változásának befolyásolására $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$ koncentrációju oldaton tanulmányoztuk.

Elektrolit /NaCl/ hatására az Evidet-27 esetén is nő a destabilizálódás sebessége. Azonban a fajlagos belső felület kezdeti értéke / ξ_0 / gyakorlatilag változatlan.

A sebességi állandó értéke $0,1 \text{ mol/lit.}$ NaCl koncentrációnál már $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ fölé nő.

Tehát az elektrolitkoncentráció növekedése hatékonyan csökkenti a stabilitást.

4.3 Solovet

A Solovet-tel képezett haboknál is azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti fajlagos belső felület / ξ_0 / nem függ a koncentrációtól.

Értéke azonban lényegesen alacsonyabb, mint az előbb tárgyalt két felületaktív anyag esetén $/130,5 \text{ cm}^{-1}/$.

A vizsgálatokat elvégezni csak a kritikus micellakonzentráció közelében vagy felette tudtuk, mivel a cmc alatti alacsony koncentrációknál nem képződik megfelelő stabil hab, illetve nem a diffúzió, hanem a habfilmek kollapszusa a sebességet megszabó tényező. A vizsgált összetételekre vonatkozó adatokat az 54. ábrán tüntettük fel.

Az ábrából kitűnik, hogy a cmc felett a folyamat sebessége állandó, a cmc alatt azonban megnő. Ugyanitt az egyenlet csak kb. 200 sec.-ig alkalmazható, utána a habfilmek kollapszusa lesz a döntő tényező. A sebességi állandó értéke a cmc $/1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}/$ alatt $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$ -nél $3,84 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, amíg a cmc felett $3,3 - 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Ezzel az adatok - ugyancsak egyezésben a mért dinamikus habstabilitásokkal - jóval magasabbak a két előző felületaktív anyaggal kapott értéknél.

Továbbá ez esetben is^{ki} kell emelni a vizsgálati eredmények kitűnő reprodukálhatóságát.

Az elektrolit hatását a Solovet $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$ koncentrációju oldatán tanulmányoztuk.

E tekintetben az előbbieknél jóval nagyobb hatás tapasztalható. A nagymértékben elektrolitérzékeny Solovet esetén a habok stabilitása is erőteljesen csökken az elektrolit növekvő koncentrációjával.

Ilymódon már $0,01 \text{ mol/lit. NaCl}$ hatására a sebességi állandó $5,75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ -re nő.

Az adatokat az 55. ábra tartalmazza.

Az elektrolitkoncentráció további növelése a hab gyors kollapszusához vezet.

4.4 Lutensol AP-10

A vizsgálatok kivitelezéséhez elegendően stabil habot a cmc feletti tartományban kaptunk. Azonban itt is a kezdeti fajlagos belső felület értéke rendkívül alacsony, mindössze $60,9 \text{ cm}^{-1}$.

Ez alig több mint egyharmada a Na-laurilszulfátra kapott értéknek.

Problémát jelent továbbá, hogy a sebességi állandó értéke bizonyos mértékben függvénye a kezdeti fajlagos belső felületnek.

Ezt igazolja, hogy $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/lit.}$ Lutensol AP-10 koncentráció esetén $k=1,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Ez lényegében megegyezik a Na-laurilszulfátra és Evidetre kapott értékkel. Azonban a / 4.1 / egyenlet - amint az 56. ábrából kitűnik - igen jól alkalmazható volt.

Elektrolit hatására a kezdeti fajlagos belső felület értéke lényegében változatlan a sebességi állandó értéke azonban nő / 56. ábra /.

Az elektrolitkoncentráció növekedésével itt is túl instabil a hab további vizsgálatok kivitelezéséhez.

IV. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A habokkal kapcsolatos kísérleti munka az alapvető tulajdonságok, illetve az azokat befolyásoló tényezők hatásának megismerése volt.

Mindezt úgy kívántuk megoldani, hogy a laboratóriumban szerzett információink a lehető legnagyobb mértékben segítsék elő a ránk háruló gyakorlati feladatok megoldását. Ezért a vizsgálatok tárgyát négy, olyan felületaktív anyag /három anionos és nemionos/ képezte, amelyek ipari alkalmazása nem ütközik akadályba.

Vizsgálati módszereink összeállításánál is több szempontot kellett figyelembe venni.

A habképző felületaktív anyag tulajdonságai és a hab tulajdonságai szorosan összefüggnek.

Ezért a különböző problémakörök szétválasztása bizonyos fokig minden esetben mesterkélt.

Ennek ellenére a kísérleti eredmények interpretálását az előző felosztásnak megfelelően végezzük, az összefüggések célszerű kiemelésével.

Tanulmányoztuk a felületaktív anyagok adszorpcióját a folyadék-gáz határfelületen a felületaktivitás és a felületi film /monolayer/ tulajdonságainak megismerésére, a hab dinamikus stabilitását, a drainage kinetikáját, s az ezt befolyásoló tényezők hatását, valamivel a hab fajlagos felületének változását.

A felületaktív anyagok adszorpciója a folyadék-gáz határfelületen

Mint láttuk a hab képződése s stabilitása egy felületi film képződéséhez kötött.

A felületaktiv anyagokkal képezett habok esetén ezt a szerepet a folyadék-gáz határfelületen adszorbeálódott, orientált monomolekuláris film tölti be. A felületaktiv anyagnak a határfelületbe történő adszorpciója és a felületi film tulajdonságaira vonatkozó információk alapvető forrása a felületi feszültség- koncentráció izoterma. Az izotermából meghatározható, egyik legfontosabb paraméter a kritikus micella koncentráció.

A Na-laurilszulfát esetén az általunk mért érték $/3,1 \cdot 10^{-3}$ mol/lit./ jóval kisebb az irodalmi értéknél, ami egyértelműen azt jelenti, hogy a minta szennyezett, bár a görbén nincs minimum.

Ezt a tényt a későbbi eredményeink is igazolják.

Szükséges azonban megjegyezni, hogy ez a kereskedelmi forgalomba kerülő Na-laurilszulfát általános jellemzője.

E tekintetben ismét csak utalni kívánunk más szerzők eredményeire.

Az Evidet-27-re vonatkozóan a cmc $/2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/lit./ a feltételezett kémiai szerkezetnek megfelelően alacsony /sajnos az exakt kémiai felépítés ismeretlen/.

Az előbbi két érték között foglal helyet a Solovet cmc-je $/1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/lit./.

A Lutensol AP-10 esetén mért kritikus micella koncentráció értéke $/8,0 \cdot 10^{-5}$ mol/lit./ a legkisebb a négy felületaktiv anyag közül és azonos az irodalmi értékkel.

A cmc-hez tartozó, felületi feszültség értékek a 28-32 dyn/cm intervallumba esnek, amely a habképzés szempontjából igen kedvezőnek ítéelhető.

A felületi feszültség- koncentrációból a Gibbs egyenlet alapján számítható a felületi többlet értéke a felületaktiv anyag molekuláinak helyigényére ad felvilágosítást, s ezen keresztül a felületi film állapota is megítélhető.

A felületi film kondenzációs állapota pedig döntő szerepet játszik a habokkal kapcsolatos összes jelenségben.

A felületi többlet értéke a Na-laurilszulfát esetén a legmagasabb $2,93 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Alig különbözik ettől a Solovet-re vonatkozó érték $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$.

Amint az a kémiai jellegből eredően várható az Evidet és Lutensol felületi többlete jóval kisebb $1,86 \cdot 10^{-10}$, illetve $1,71 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ és igen közel esnek egymáshoz. Elektrolit hatására - bár különböző mértékben, de - minden felületaktív anyagnál csökken a kritikus micella-koncentráció és a felületi többlet értéke is.

A töltéssel rendelkező felületi filmben /monolyer/ az elektrolit hatására ioncsere játszódik le és az elektromos kettősrétegre vonatkozó Derjagin és Verwey, Overbeek elméletből kiindulva magyarázható az elektrolit hatása. Esszerint számítható az egységnyi felületre jutó Helmholtz-féle szabadenergia:

$$-\Delta F = \frac{8nkT}{\lambda} / \cosh \frac{e}{2kT} - 1 /$$

amely a felületi nyomáshoz hozzáadódik, s ezáltal jelentősen befolyásolja a felületi film tulajdonságait.

A habstabilitás

A habstabilitás meghatározásának dinamikus módszere első sorban a kevésbé stabil /tisztá felületaktív anyagokkal képezett/ habok esetén alkalmazható.

Az extrém stabilitású haboknál csak a stabilitás-, koncentráció függvény kezdeti szakaszát vehetjük fel.

Ez a probléma jelentkezett a Na-laurilszulfát és az Evidet esetén. Érdekes módon azonban a stabilitás a Na-laurilszulfátnál már a kritikus micellakonzentráció alatt mérhetetlenné vált, ugyanakkor az Evidetnél csak jóval a cmc felett.

Az irodalmi adatokkal megegyezően a rendkívül nagy stabilitás oka egy - vagy több - stabilizáló komponens jelenléte. Ez a komponens /laurilalkohol, illetve etoxilált alifás alkohol/ a habképzőnél erősebben felületaktív, ezért a döntően a habfilmekben akkumulálódik.

Az akkumuláció mértéke, illetve a habképző -stabilizáló komponens mennyiségi viszony a felületi filmben az oldatbani koncentrációviszony és a felületaktivitásbani különbség függvénye.

A felületi filmben uralkodó mennyiségi viszony fogja megszabni a hatás mértékét, tehát a stabilitás növekedését, ami egyrészt a Gibbs elaszticitás növekedésének, másrészt az intermolekuláris kölcsönhatások, végsősoron a felületi viszkozitás növekedésének a következménye.

A felületi film kondenzációs állapota megváltozásának oka molekulaasszociátumok / 1:2 molarányu asszociációs "komplex" a alkil-alkohol és alkil-szulfát között/ képződése.

S a molekulakomplexek képződése következtében abnormális felületi feszültség és felületi viszkozitás, extrém habstabilitás, alacsony drainage sebesség, alacsony "monolayer" permeabilitás lép fel.

Valószínű azonban, hogy ilyen kölcsönhatás csak akkor lép fel, ha a poláros és ionos /pl. alkohol-szulfát/ komponens szénláncá elegendően hosszú / $10 <$ /.

A két felületaktív anyag esetén, a stabilitás koncentrációfüggésében jelentkező nagy különbség feltehetően a stabilizáló komponens koncentrációkülönbségéből adódik.

A Na-laurilszulfátnál ez a koncentráció már a cmc alatt elég magas ahhoz, hogy a stabilizáló ágens a habfilmben megfelelő mennyiségben jelen legyen. Ezt a tényt a többi mérési eredményünk is bizonyítja, s alátámasztja a cmc, s a hozzá tartozó felületi feszültség csökkenésének mértéke. Továbbá a feltételezett komponens akkumulációját a habban elősegíti a felületaktivitásbeli különbség.

Ugyanakkor az Evidet-27-nél a stabilitás csak jóval a cmc felett vált mérhetetlenné.

Ennek feltételezésünk szerint kettős oka lehet. Részben a stabilizáló komponensnek az előbbinél sokkal alacsonyabb koncentrációja, részben a felületaktivitásbeli kisebb különbség. Emiatt a stabilizáláshoz szükséges mennyiség akkumulációja a felületi filmben csak magasabb teljes koncentrációnál következhet be.

Természetesen szerepet játszik az intermolekuláris kölcsönhatás erősségében jelentkező különbség is.

A Solovet és Lutensol vizsgálata során a teljes koncentrációtartományban mérhető stabilitású habot kaptunk.

A habstabilitás a kritikus micellakoncentrációig nő, utána konstans marad.

A habstabilitás értéke közel azonos a két felületaktív anyagra, 16,75 illetve 15,00 perc. A mérési eredményeinkből tehát az következik, hogy a tiszta felületaktív anyagok esetén közvetlen összefüggés van az oldat felületi feszültsége γ / illetve a felületi film nyomása Π / és a hab stabilitása között. A habstabilitás koncentráció függéséből jó közelítéssel meghatározható a felületaktív anyag kritikus micella koncentrációja.

Elektrolitok hatására minden esetben csökken a hab stabilitása.

A habstabilitás csökkenésének első oka az elektromos kettősréteg kölcsönhatásának csökkenése.

Pontosabban az elektrolit hatására a diffúz ionatmoszféra mintegy összenyomódik és az elektrosztatikus taszítás csak kisebb filmvastagságnál lép fel.

Az elektrokinetikus potenciál növekvő elektrolitkoncentrációval monoton csökken. Ez természetesen érvényes a nemionos felületaktív anyagokra is. A kétértékű kationok nagyobb hatása - amint a Lutensolnál láttuk - a fentiek következménye. Az első két felületaktív anyagnál azonban az elektrolit nemcsak az elektrokinetikus potenciálra, hanem a felületi viszkozításra is hatást fejt ki, ezáltal befolyásolva a drainage sebességét.

A drainage kinetikája

Az oldatfázis elkülönülése a habból spontán folyamat.

A drainage sebességének kvantitatív leírása a / 3.1 és 3.2/ egyenlet is érvényes.

Vizsgálati eredményeinkből kitűnik, hogy a négy felületaktív anyag közül a Na-laurilszulfát és az Evidet "slow-draining", a Solovet és Lutensol "fast-draining" filmet képez 20°C-on. Az első két felületaktív anyagnál a drainage sebessége csökken növekvő koncentrációval és egy meghatározott koncentrációtól kezdve konstans marad.

A Na-laurilszulfát már a kritikus micellakoncentráció alatt is "slow-draining" habot ad /összefüggésben s stabilitással/.

Az Evidet azonban csak a cmc feletti tartományban viselkedik hasonlóan.

Mivel "slow draining" filmet magas felületi viszkozitás esetén kapunk, a két felületaktív anyaggal képezett habok viselkedésének oka a stabilitásnál elmondottakban keresendő. A habfilm relatív összetétele a stabilizáló komponens szelektív adszorpciója következtében lehet magyarázat a drainage alacsony sebességére. Le kell azonban szögezni, hogy a magas felületi viszkozitás és észlelt hatása nem önmagában a poláros komponens, hanem a felületaktív anyag és a poláros komponens együttes jelenlétének tulajdonítható, tehát komplex, specifikus tényező.

"Slow draining" típusu film előállításához tehát a megfelelő felületaktív anyag és poláros komponens, együttes jelenléte szükséges, a megfelelő relatív összetétel mellett. Miután pedig a relatív összetétel a habfilmben az oldatbani összetétel és a szelektív adszorpció mértékének a függvénye, a drainage sebessége növekvő koncentrációval csökken mindaddig, amíg a habfilmben a maximális kölcsönhatáshoz szükséges relatív összetétel ki nem alakul.

Ezt támasztják alá a mi vizsgálati eredményeink is.

Tiszta felületaktív anyagokkal - Solovet és Lutensol AP-10 - a "fast draining" típusu filmet kapunk és a drainage sebessége nem mutat koncentrációfüggést.

Ez megegyezik a fentiekkel, hiszen tiszta felületaktív anyag esetén a felületi film összetétele változatlan és a jelentéktelen intermolekuláris kölcsönhatások következtében a felületi viszkozitás értéke alacsony, a drainage sebessége magas. A drainage kezdeti sebessége azonban különbözik a Solovet $/2,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec/}$ és Lutensol $/3,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec/}$ esetén. Ezt a tényt az elektrokinetikus potenciál, illetve az ehhez kapcsolódó kölcsönhatás nagyságával magyarázható. A drainage a habfilmben, levő folyadékrétegre ható nyomáskülönbség következtében jön létre. Ez a nyomáskülönbség /lásd I.5./ több hatás eredője, amelyek közül az elektrosztatikus taszítás a negatív előjelű tag.

Nagyobb elektrokinetikus potenciál esetén tehát - egyébként azonos körülmények között - a nyomáskülönbség kisebb, azaz a drainage sebessége is kisebb.

A felületi film fizikai állapota döntő szerepet játszik a drainage folyamatában. Ezt igazolják azok az eredményeink, amelyeket Solovet-tel kaptunk meghatározott CaCl_2 koncentrációk mellett. Növekvő CaCl_2 koncentrációval a Solovet vízben rosszul oldódó Ca-sója képződik, s az így kapott monomolekuláris film kétdimenziós viszkozitása már jelentős érték. Ezért a drainage sebessége az ilyen körülmények között képezett habokban csökken.

A kétértékű kationok hatása azonban ez esetben is kettős. Részben tehát növelik a felületi viszkozitást, másrészt azonban az elektrokinetikus potenciál csökkenése miatt csökkentik a hab stabilitását. A drainage tényleges sebességét a két hatás eredője fogja meghatározni.

Azonos elvi alapon kimondhatjuk, hogy ez esetben a Ca-ionok megnövelhetik a hab stabilitását is.

A drainage-re vonatkozó ábrákból kitűnik, hogy a /3.1/ egyenlet igen jól, a /3.2/ pedig kielégítően alkalmazható. Azonban a drainage kezdeti szakaszát - s a /3.2/ egyenlet a végső szakaszt sem - egyik egyenlet sem írja le kielégítően.

Az első probléma nyilvánvalóan a nagy folyadéktartalmu habban a gravitáció extrém hatásának tulajdonítható.

A végső szakasz esetén amikor relative kicsi a hab folyadéktartalma, a filmek kollapszusa abnormálisan lelassul a stabilizáló felületaktív anyag akkumulációja következtében.

Tanulmányoztuk, hogyan hat az oldatfázis viszkozitásának növekedése a két "slow draining" típusu hab esetén.

A különböző viszkozitásértékek beállításához nagymólsúlyu polimereket /poliakrilát, polietilén-glikol, CMC, / alkalmaztunk.

Vizsgálati eredményeink szerint a drainage sebessége közel lineárisan csökken a viszkozitás növekedésével.

Azonban, a viszkozitás hatása a különböző polimerekre specifikus. Amíg a Na-laurilszulfát esetén poliakrilát > polietilén-glikol > CMC a sorrend, addig az Evidetnél polietilén-glikol > poliakrilát > CMC a viszonylagos hatás.

A poliakrilát mindkét felületaktív anyag esetén lényegében azonos mértékben hat. Ez a jelentős hatás feltehetően a polimer magas mólsúlyának és kitűnő hidrofilitásának köszönhető. Valószínű, hogy nincs számottevő kölcsönhatás a felületaktív anyag és a polimer között.

A polietilén-glikol hatékonysága az Evidetnél ugrásszerűen megnőtt a Na-laurilszulfáthoz képest.

Ez a tény alátámasztja azt a feltevésünket, hogy a felületaktív komponens és polimer molekula felépítésében jelentkező felépítési analógia, olyan kémiai kölcsönhatásokat tesz lehetővé, amelyek a drainage sebességének csökkenése irányában hatnak.

A CMC alkalmazásakor minden esetben azt tapasztaltuk, hogy alacsonyabb viszkozitásértékeknél - tehát kisebb CMC koncentrációknál - lényegileg nem csökkentette a drainage sebességét, s hatása mindvégig a legalacsonyabb maradt. Botré és munkatársai / 124 / kimutatták, hogy Na-laurilszulfát és polivinilacetát között jelentős kölcsönhatás lép fel.

Feltételezzük, hogy az általunk vizsgált felületaktív anyagok között is ilyen jellegű "komplex" képződés megy végbe.

A felületaktív anyag molekulái adszorbeálódnak a polimer molekulán, s az adszorpció - tehát a "komplex" képződés - mértéke a felületaktív anyag természetétől és a polimer aktív /adszorpcióra alkalmas/ helyeinek számától, azok jellegétől függ. Az aktív helyek számát nyilvánvalóan a polimer kémiai természete szabja meg. Könnyen belátható, hogy az ilyen "komplex" képződés szempontjából fontos, aktív helyekkel a poliakrilát rendelkezik legkevésbé. Ezért hatásuk azonos mindkét esetben.

A polietilén-glikolnál már bekövetkezhet a fenti folyamat, s a már ismertetett feltételezéssel kombinálva alkalmas a hatáskülönbség magyarázatára. A legérdekesebb kétségtelenül a CMC. Kétséggel a karboximetilcellulóz esetén feltételezhető a legtöbb aktív hely a "komplexxépződés" szempontjából. S mivel az alacsony CMC koncentráció értékeknél - a viszkozitás növekedése ellenére - alig változik a drainage sebessége, nagyon valószínű, hogy nemcsak a laurilszulfát de a stabilizáló komponens adszorpciója is bekövetkezik a makromolekulán, ami lerontja a viszkozitás növekedésének hatását. Az oldat viszkozitásának növekedésével azonban bizonyos határon túl a drainage sebessége ismét csökken.

A drainage sebességének csökkentésére tehát a leginkább hidrofíl polimerek alkalmazhatók jó eredménnyel, vagy amelyek a habképző felületaktív anyaggal /!/ mutatnak specifikus kölcsönhatást /lásd polietilén-glikol/.

A drainage sebessége az oldatfázis viszkozitásának és a felületi viszkozitásnak is függvénye.

A felületi viszkozitás és a felületi film fizikai állapota meghatározott hőmérsékletnél ugrásszerűen megváltozik.

A "fast draining" filmek kétdimenziós "gáz" állapotban, a "slow draining" filmek "kondenzált" állapotban vannak. Tanulmányoztuk a hőmérséklet hatását a drainage sebességre. A Na-laurilszulfát és az Evidet esetén is nő a drainage sebessége növekvő hőmérséklettel.

A két típus közötti átmenet azonban nem hirtelen, hanem többé-kevésbé folyamatos.

Az bizonyos, hogy $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. Na-laurilszulfát ill. $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. Evidet oldatából képezett habok 40°C ill. 30°C felett "fast draining" típusúak.

Az előbbi igen jól egyezik a Na-laurilszulfát-laurilalkohol rendszerre vonatkozó irodalmi értékkel.

A diszperzitásfok változása

Bár a habok diszperzitásfoka változásának kevés figyelmet szentel az irodalom, olyan tényező, amely jelentősen befolyásolja a további tulajdonságot. Mi a hab belsőjében uralkodó túlnyomás csökkenését mérve határoztuk meg a diszperzitásfok időbeni változását.

Mérési egységnek a fajlagos felület /vagyis 1 cm^3 habban levő teljes folyadék-gáz határfelület/ vettük.

A / 7.1 / egyenlettel vizsgálati eredményeink igen jól értékelhetők. A fajlagos felület relatív csökkenése az idő függvényében egyenest ad.

A fajlagos felület csökkenését a gázdifфуzió, illetve a habfilmek kollapszusa szabja.

Vizsgálati eredményeink értékelésekor feltételezzük, hogy a gázdifфуzió a meghatározó tényező.

A Na-laurilszulfát és az Evidet esetén a fajlagos felület csökkenése csak kb. 1000 sec-ig mérhető, utána a folyamat extrém mértékben lelassul. A kezdeti szakaszra vonatkozó sebességi állandó értéke $1,4 - 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ között mozog.

Ugyanakkor a sebesség függvénye a felületaktív anyag koncentrációjának is, növekvő koncentrációval csökken.

Ez a koncentrációfüggés részben a drainage sebességének csökkenéséhez rendelhető, valószínűleg, fontosabb azonban a felületi film összetételének a megváltozása.

Növekvő koncentrációval feltehetően nő a felületi viszkozitás és ezzel összefüggésben csökken a felületi film permeabilitása. Nagyon valószínű, hogy a fenti esetekben a felületi film permeabilitása határozza meg a folyamat sebességét.

Ezt a feltételezést alátámasztják a Solovetre vonatkozó eredményeink, amelyek szerint a fajlagos belső felület csökkenésének sebessége több mint kétszerese az előbbieknél. Ugyanakkor a cmc feletti tartományban /ahol elég stabil a hab/ nem tapasztaltunk koncentrációfüggést sem. A Lutensol AP-10-re vonatkozóan a sebességi állandó értéke $1,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Azonban a kezdeti fajlagos felület csak mintegy egyharmada a Na-laurilszulfátnál ka-pottaknak. Nyilvánvalóan ez indokolja a k alacsony értékét, hiszen ilyen módon közvetlen összehasonlítást nem tehetünk. A Lutensol esetén sem tapasztaltunk koncentrációfüggést, ami megerősíti az előbbi feltevésünket.

Elektrolit hatására a folyamat sebessége nő.

A növekedés különösen nagy a Solovettel, és Lutensollal képezett haboknál.

Na-laurilszulfát és Evidet esetén a hatás sokkal kisebb. Ez ismételten a felületi film összetételével és tulajdonságaival függ össze.

Tehát a fajlagos belső felület csökkenésének sebessége a felületi film kondenzációs állapotának függvénye.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteinkben tanulmányoztuk a habok képződésével és stabilitásával kapcsolatos tényezőket, jelenségeket. Előzetes, szelektív vizsgálatokkal céljainknak a leginkább megfelelő felületaktív anyagokat választottuk ki és tettük a vizsgálat tárgyává. A felületi feszültség- koncentráció izotermák felvételével megvizsgáltuk a felületaktivitás jellegét és mértékét, a felületi monomolekuláris film tulajdonságait. Tanulmányoztuk az elektrolitok hatására bekövetkező változásokat. Bikerman dinamikus módszerét alkalmazva a hab stabilitását a felületaktív anyag koncentrációjának függvényében.

Megállapítottuk, hogy nagy stabilitású hab képződik ha a felületaktív anyagon kívül még egy poláros komponens van jelen.

A molekulaasszociátumok kialakulása a felületi filmben extrém stabilitást eredményez. A felületi film összetétele azonban a szelektív adszorpció függvénye.

Tiszta felületaktív anyagok esetén a habstabilitás a cmc-ig nő, felette pedig konstans marad, ily módon a habstabilitás - koncentráció függvény alkalmas a kritikus micella koncentráció értékének meghatározására.

Elektrolitok hatására csökken a felületi filmhez kapcsolódó elektromos kettősréteg potenciálja, ami a hab stabilitásának csökkenéséhez vezet.

A drainage kinetikájának tanulmányozása során megállapítottuk, hogy "slow draining" típusú filmet képeznek a poláris, "szennyező" komponens is tartalmazó felületaktív anyagok, amelyeknél a felületi viszkozitás magas, míg "fast draining" filmet képeznek a tiszta felületaktív anyagok.

A Na-laurilszulfát és az Evidet az előbbi, a Solovet s Lutensol az utóbbi tipushoz tartozik.

Vizsgálati eredményeink azt igazolták, hogy az oldatfázis viszkozitásának növekedésével csökken a drainage sebessége.

A felületaktív anyag és a polimer közötti kölcsönhatások miatt azonban a csökkenés mértéke a polimer kémiai jellegének a függvénye. A felületaktív anyag adszorbeálódik a polimer molekula aktív helyein, s ez a "komplex" képződés alapvető tényező a polimer hatásában.

A hőmérséklet növekedtével a drainage sebessége nő, a felületi viszkozitás csökkenése miatt. Megállapítottuk, hogy a Na-laurilszulfáttal $/3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}/$ képezett habok 40°C , az Evidettel $/7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}/$ képezett habok 30°C felett már "fast draining" típusúak. Az előbbi érték igen jól egyezik a Na-laurilszulfát-laurilalkohol rendszerre vonatkozó irodalmi értékkel.

A hab fajlagos felületének változása a gázdifúzió sebességétől függ. A stabil, nagy felületi viszkozitású filmek permeabilitása alacsony, így a fajlagos belső felület csökkenésének sebessége kicsi.

A Na-laurilszulfátra és Evidetre vonatkozó adataink alátámasztják ezt a feltevést. A gyakorlati szempontból legmegfelelőbb habképző és adalékanyag /polimer/ kiválasztásában tehát a fenti tényezőket szükséges elsősorban figyelembe venni.

Végezetül szeretnénk megemlíteni, hogy ez a kísérleti munka alapvető része egy üzemi feladat megoldásának. Az elmúlt időszakban kivitelezett habbal történő kutleürítések - amelyekhez a vizsgált felületaktív anyagokat alkalmaztuk - során szerzett információk alátámasztják kísérleti eredményeinket.

1.a táblázat

A habfilm stabilitása a hőmérsékletváltozás hatására

Elsőrendű tényező	Másodrendű tényező	Nincs párolgás
$\frac{\partial \gamma}{\partial T} > 0$		stabil
	$\frac{\partial \gamma}{\partial T} \Delta T > \frac{\partial \gamma}{\partial a} \Delta a$	+
	$\frac{\partial \gamma}{\partial T} \Delta T < \frac{\partial \gamma}{\partial a} \Delta a$	+
		instabil
$\frac{\partial \gamma}{\partial T} < 0$		
	$\frac{\partial \gamma}{\partial T} \Delta T > \frac{\partial \gamma}{\partial a} \Delta a$	+
	$\frac{\partial \gamma}{\partial T} \Delta T < \frac{\partial \gamma}{\partial a} \Delta a$	+

+ - a másodrendű tényező miatt nem valós állapot.

1.b táblázat

A habfilm stabilitása a hőmérsékletváltozás hatására

Párolgás		
habképző	oldószer	
	A párolgás hőm. csökkenést okoz	A hőm.növ. > párolgás o- kozta hőm. csökkenésnél
$\Delta T > 0$	$\Delta T < 0$	$\Delta T > 0$
X	X	X
stabil	instabil	stabil
stabil	instabil	instabil
X	X	X
instabil	instabil	instabil
stabil	stabil	instabil

X - csak az elsőrendű tényezővel nem meghatározott állapot.

2. táblázat

Na-laurilszulfát / $5,2 \cdot 10^{-3}$ mol/liter/

Hőmérséklet: $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

$V_0 = 30 \text{ ml}$

Habképződés ideje: $4'17'' - 4'42''$

$F = 16,61 \text{ cm}^2$

$V_0 - V$ ml	t_1 sec	t_2 sec	t_3 sec	t_4 sec
2	9	10	10	9
4	24	23	24	24
5	34	34	35	34
6	44	45	44	44
7	55	55	55	55
8	67	68	67	68
9	85	85	84	84
10	101	102	102	102
11	123	122	123	122
12	143	144	143	143
13	165	164	165	164
14	187	189	187	188
15	210	212	121	212
16	240	241	241	241
17	272	271	272	273
18	309	308	310	309
19	352	351	350	351
20	410	410	408	409
21	465	465	463	464
21.5	495	490	493	492
22	535	530	530	530
22.5	575	568	570	572
23	610	603	600	605
23.5	660	650	655	657
24	730	720	727	725
24.5	805	800	805	807
25	910	900	905	905

IRODALOM

- 1./ I.Langmuir: J.A.C.S. 1917. 39. 1848.
- 2./ E.Manegold: Schaum. 1953. 55.
- 3./ V.G.Glejm, V.J.Hentov: Zsurnál Prikl. Himii.
1968. 41. No.11. 2475-84.
- 4./ V.G.Glejm, V.Ja.Hentov: Zsurnál Prikl.Himii.
1968. 41. 2223.
- 5./ M.K.Adam: The Physecs and Chemistry of Surfaces.
1938.
- 6./ E.G.King: J.Phys.Chem. 1944. 48. 141-53.
- 7./ W.G.Cutler, D.A.Netzel: IVth.Int.Congr.Surface Activity.
1964. /Brussel/.
- 8./ J.Stauff: Z.Physik.Chem. /Frankfurt/.
1957. 10. 24.
- 9./ Gy.Sasvári, F.Hites, T.Blickle: Acta Chim.acad.Scient.
1971. 70. /4/. 395-412. Hung.
- 10./ E.Rubin et al: Chem.Eng.Sci.
1967. 22. 1117-1125.
- 11./ D.Okun, J.K.Baars: IVth.Int.Congr.Surface Activity.
1963. /Brussel/. 1179-1183.
- 12./ M.J.Schick, E.A.Beyer: J.A.O.C.S.
1963. 40. 66.
- 13./ C.Walling et al: J.Phys.Chem.
1952. 56. 989.
- 14./ M.J.Schick, F.M.Fowkes: J.Phys.Chem.
1957. 61. 1062.
- 15./ W.M.Sawyer, F.M.Fowkes: J.Phys.Chem.
1958. 62. 159.
- 16./ M.Nakagaki: J.Phys.Chem. 1957. 61. 1266.
- 17./ A.Michilis: Ind.Chim.Belge.
1959. 901-12.
- 18./ B.V.Derjagin: Koll.Zsurnál.
1955. 17. 207.

- 19./ A.I.Ruszanov:Koll.Zsurnal. 1966. 28. 551.
- 20./ A.I.Ruszanov:Koll.Zsurnal. 1967. 28. 142.
- 21./ A.I.Ruszanov:Koll.Zsurnal. 1967. 29. 149.
- 22./ G.A.Martinov, B.V.Derjagin:Koll.Zsurnal.
1962. 24. 480.
- 23./ B.V.Derjagin, G.A.Martinov, J.V.Gutop:Koll.Zsurnal.
1965. 27. 357.
- 24./ B.V.Derjagin, J.V.Gutop:Koll.Zsurnal.
1968. 30. 19.
- 25./ A.I.Ruszanov:Koll.Zsurnal, 1966. 28. 718.
- 26./ B.V.Derjagin, V.Gutop:Koll.Zsurnal.
1965. 27. 674.
- 27./ K.J.Mysels: J.Phys.Chem. 1964. 68. 3441.
- 28./ J.Th.Overbeek:J.Phys.Chem. 1960. 64. 1178.
- 29./ A.Prins, M.van den Tempel:IVth.Int.Congr.Surface Acti-
vity. 1964. /Brussel/1119-28.
- 30./ A.Roylance:IVth.Congr.Surface Activity.
1963. /Brussel/.887-96.
- 31./ D.Exerova, A.Scheludkb:IVth.Congr.Surface Activity.
1963. /Brussel/.1097-1107.
- 32./ J.Ross: J.Phys.Chem. 1958. 62. 531.
- 33./ D.F.Sears, J.H.Schulman:J.Phys.Chem.
1964. 68. 3529.
- 34./ A.A.Trapeznyikov:IVth.Int.Congr.Surface Activity.
1969. /Brussel/.1133-42.
- 35./ R.J.Mannheimer, R.S.Schechter:J.Coll.Int.Sci.
1970. 32. 195.
- 36./ R.J.Mannheimer, R.A.Burton:J.Coll.Int.Sci.
1970. 32. 73.
- 37./ R.J.Mannheimer, R.S.Schechter:J.Coll.Int.Sci.
1970. 32. 212.
- 38./ M.Blnk, J.S.Britten:J.Coll.Int.Sci.
1970. 32. 62.
- 39./ N.L.Jarvis:J.Phys.Chem. 1965. 69. 1789.
- 40./ A.A.Trapeznyikov, E.Sz.Dokukina:Koll.Zsurnal.
1971. 33. 674.

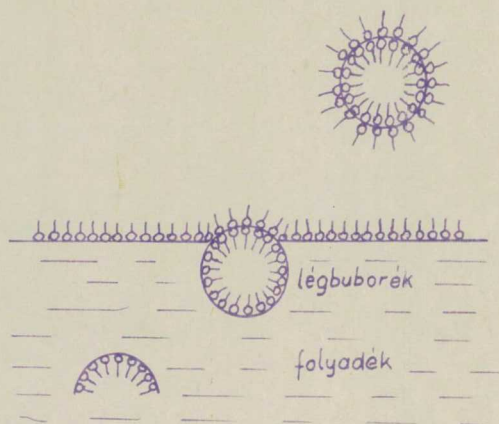
- 41./ H.C.Kung,E.D.Goddard:J.Phys.Chem. 1964. 68. 3465.
- 42./ M.J.Rosen, D.Friedman, M.Gross:J.Phys.Chem.
1964. 68. 3219.
- 43./ P.Becher, J.Del.Vecchio:J.Phys.Chem.
1964. 68. 3511.
- 44./ A.G.Brown, W.C.Thuman, J.W.McBain:J.Coll.Sci.
1953. 8. 491.
- 45./ M.Van den Tempel et al:J.Phys.Chem.
1965. 69. 1798.
- 46./ K.J.Mysels, M.Cox. J.Skewis:J.Phys.Chem.
1961. 65. 1107.
- 47./ A.I.Ruszanov:Koll.Zsurnal. 1966. 28. 443.
- 48./ M.Blank:J.Phys.Chem. 1964. 68. 2793.
- 49./ M.Blank:J.Phys.Chem. 1962. 66. 1911.
- 50./ H.L.Rosano, V.La.Mer:J.Phys.Chem. 1956. 60. 348.
- 51./ J.H.Schulman, T.Teorell:trns.Far.Soc.
1938. 34. 1337.
- 52./ W.D.Harkins, J.G.Kirkwood:J.Phys.Chem.
1938. 6. 53.
- 53./ D.J.Crisp:Trans.Faraday Soc. 1946. 42. 619.
- 54./ W.E.Ewers, K.L.Sutherland:Australian J.Phys.
1952. 175. 697.
- 55./ B.V.Derjagin, A.S.Titijevszka:Koll.Zsurnal.
1953. 15. 431.
- 56./ K.J.Mysels, J.Lyklema: J.A.C.S. 1965. 87. 2539.
- 57./ A.Scheludko, D.Exerova:Koll.Z. 1957. 165. 148.
- 58./ J.Th.Overbeek:Colloid Science. 1952. Vol. 1. 246.
- 59./ B.V.Derjagin et al:Koll.Zsurnal. 1961. 23. 447.
- 60./ J.Th.Overbeek:J.Phys.Chem. 1960. 64. 1178.
- 61./ A.Scheludko:Proc.Koninkl.Ned.Akad.Wetenschap.
1962. B65. 76.
- 62./ J.Shorter:Phil.Mag. 1914. 27. 718.

- 63./ D.O.Shah:J.Coll.Int.Sci. 1970. 32. 577.
- 64./ P.Sanders:Aerosol Age 1969.szept.34.38.40.43.46.
- 65./ R.Matalon:Mem.Serv.Schim. Etat /Paris/
1948. 34. 345.
- 66./ S.G.Bankoff:Int.J.Heat.Mass.Transfer.
1971. 14. 2143.
- 67./ Ap.Brady, S.Ross: J.A.C.S. 1944. 66. 1348.
- 68./ K.V.Zatova, A.A.Trapeznyikov:Koll.Zsurnal.
1965. 27. 197.
- 69./ O.G.Tarakanov,E.G.Dubaga:Koll.Zsurnal.
1966. 28. 732.
- 70./ P.Joos:Coll. Grehs. Vlo. /Belge/. 1966. /különlenyomat/.
- 71./ R.Ruyssen:Boll.Chim.Farm. 1962. 101. 1.
- 72./ J.J.Bikerman:Surface Chemistry.
- 73./ P.Joos:IVth.Int.Cong.Surface Activity./Brussel/.
1964. 1161-66.
- 74./ W.S.Ahn,M.V.Jhon, H.Pak:J.Coll.Int.Sci.
1972. 38. 605.
- 75./ P.Matson:J.A.O.C.S. 1963. 40. 640.
- 76./ E.Schmadel:Fette, Seifen, Anstr. 1968. 70. 498.
- 77./ D.O.Shah:J.Coll.Int. Sci. 1970. 32. 570.
- 78./ L.T.Shearer, W.W.Akers:J.Phys.Chem.1958. 62. 1264.
- 79./ J.Ahmad, R.S.Hansen:J.Coll.Int.Sci.1972. 38. 601.
- 80./ A.J.De Vries:Rec.Trav.Chim. 1958. 77. 441.
- 81./ G.D.Miles, J.Ross:J.Phys.Chem. 1944. 48. 280.
- 82./ H.E.Tschakert:Tenside. 1966. 3. 317.
- 83./ B.V.Derjagin, J.V.Gutop:Koll.Zsurnal.
1962. 24. 431.
- 84./ J.Ross, G.D.Miles:Oil and Saap. 1941. 18. 99.
- 85./ J.J.Bikerman:Trans Faraday Soc. Trans.
1938. 34. 634.
- 86./ K.Hoffman, H.Peyer:Koll.Z. 1941. 27. 161.

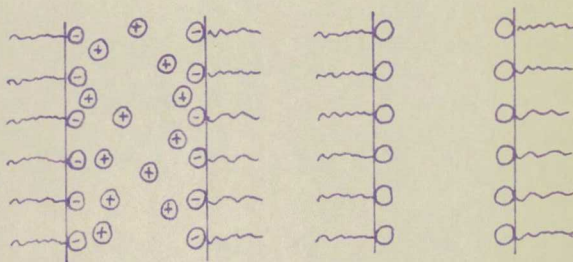
- 87./ R.Rayssen, A.Lauwers:Koninkl.Vlaam.Acad.Wetenschap.
/Belgie/. 1959. 21. 3./Brussel/
- 88./ G.L.Clark, S.Ross:Ind.Eng.Chem. 1940. 32. 1594.
- 89./ K.N.Arbuzov, B.N.Grebenscsikov:Zsurnal Fiz. Himii.
1937. 32. 1.
- 90./ A.J.D.Vries:Rec.Trav.Chim. 1958. 77. 81. 209,283.
- 91./ N.O.Clark, M.Blackman:Trans.Faraday Soc.
1948. 44. 1.
- 92./ G.E.New:IVth.Int.Congr.Surface Acticity.
1964. /Brussel/.1167.
- 93./ G.D.Miles, J.Ross, L.Shedlovsky:J.A.O.C.S.
1950. 27. 268.
- 94./ W.Thompson:J.App.Chem. 1962. 12.
- 95./ Ch.Walling et al:L.Phys.Chem. 1952. 56. 989.
- 96./ G.D.Miles, J.Ross, L.Shedlovsky:J.Phys. Chem.
1945. 49. 93.
- 97./ S.Ross: J.Phys.Chem. 1943. 47. 266.
- 98./ S.Ross:J.Phys. Chem. 1946. 50. 391.
- 99./ P.A.Haas, H.F.Johnson:Ind.Eng.Chem.Fund.
1967. 6. 225.
- 100./ F.Shih, R.Lemlich:A.I.Ch.E.J. 1967. 7. 751.
- 101./ A.Scheludko, D.Platikanov:Koll.Z.1961. 175.150.
- 102./ D.Platikanov:J.Phys.Chem. 1964. 68. 3619.
- 103./ P.M.Krugljakov, P.R.Taube:Zsurnal Prikl. Himii.
1965. 38. 1524.
- 104./ M.B.Epstein et al:J.Coll.Sci. 1954. 9. 50.
- 105./ M.B.Epstein et al:J.Phys.Chem. 1954. 58. 860.
- 106./ W.Johannes, S.Whitaker:J.Phys.Chem.
1965. 69. 1471.
- 107./ P.M.Krugljakov, P.R. Taube:Zsurnal Prikl. Himii.
1965. 38. 2258.
- 108./ S.Ross:Ind.Eng.Chem. 1969. 61. 49.

- 109./ B.J.Mitchell:Oil and Bas. J. 1971. szept.6.96.
- 110./ S.O.Hutchison: World Oil. 1969. nov. 73.
- 111./ V.A.Volkov, L.A. Szigunova:Koll.Zsurnal.
1971. 33. 817.
- 112./ G.D.Miles, L.Shedlovsky:J.Phys.Chem.1944. 48. 57.
- 113./ E.Matijevics, B.A.Pethica:Trans.Faraday Soc.
1958. 54. 1383.
- 114./ W.Zwierzynowski:IVth.Congr.Surface Activity.
1963. /Brussel/.
801.
- 115./ D.Park et al:J.Coll.Int.Sci. 1970. 32. 81.
- 116./ D.Stigter:J.Phys.Chem. 1964. 68. 3603.
- 117./ S.Ross, T.Barmfitt:J.Phys.Chem. 1957. 61. 1261.
- 118./ S.Ross, R.Haak:J.Phys.Chem. 1958. 62. 1260.
- 119./ H.Lange:IIIrd. Int.Congr.Surface Activity.
1960. 279.
/Cologne/
- 120./ P.M.Krugljakov, P.R.Tauba:Zsurnal Prikl. Himii.
1966. 39. 1499.
- 121./ j.H.McFarland, P.R.Kinkel:J.A.O.C.S.1964. 41. 742.
- 122./ M.J.Schick, E.A. Beyer: J.A.O.C.S. 1968. 40. 66.
- 123./ H.Crook et al:J.O.C.S. 1964. 41. 231.
- 124./ C.Botré et al: J.Phys. Chem. 1964. 68. 3621.
- 125./ A.A.Balakirev, V.K.Timokirov:Zsurnal Prikl. Himii.
1969. 42. 2354.

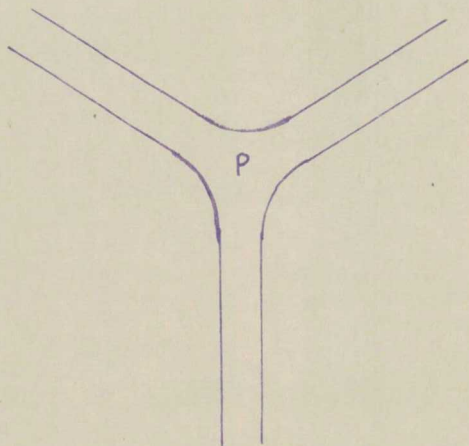
1. ábra



2. ábra

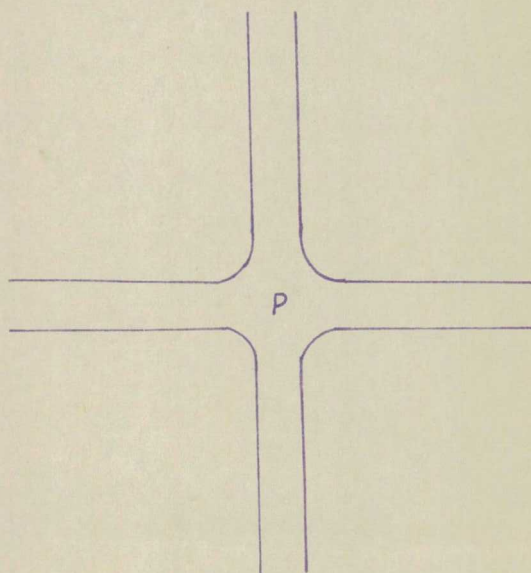


3. ábra



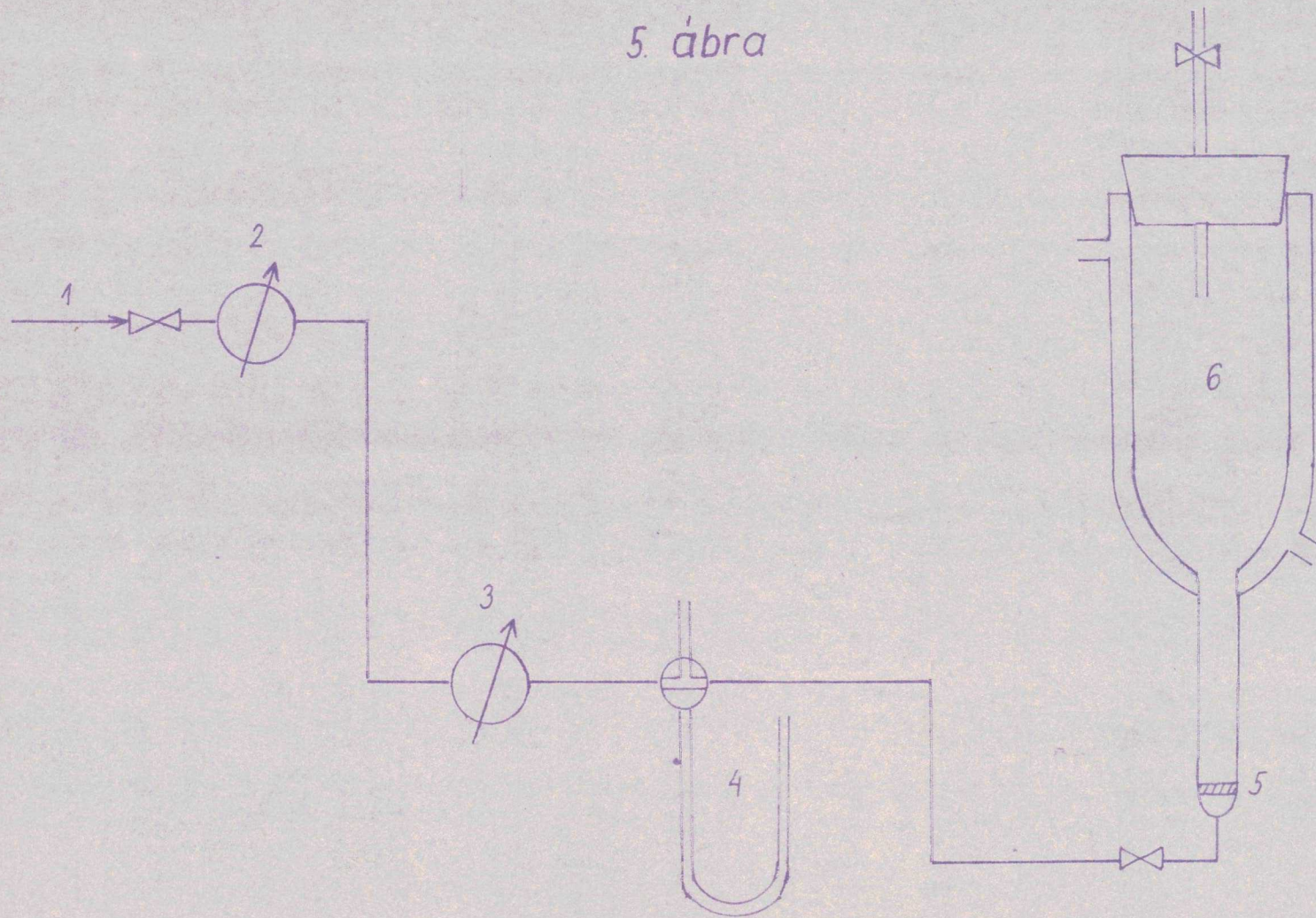
P Plateau perem

4. ábra

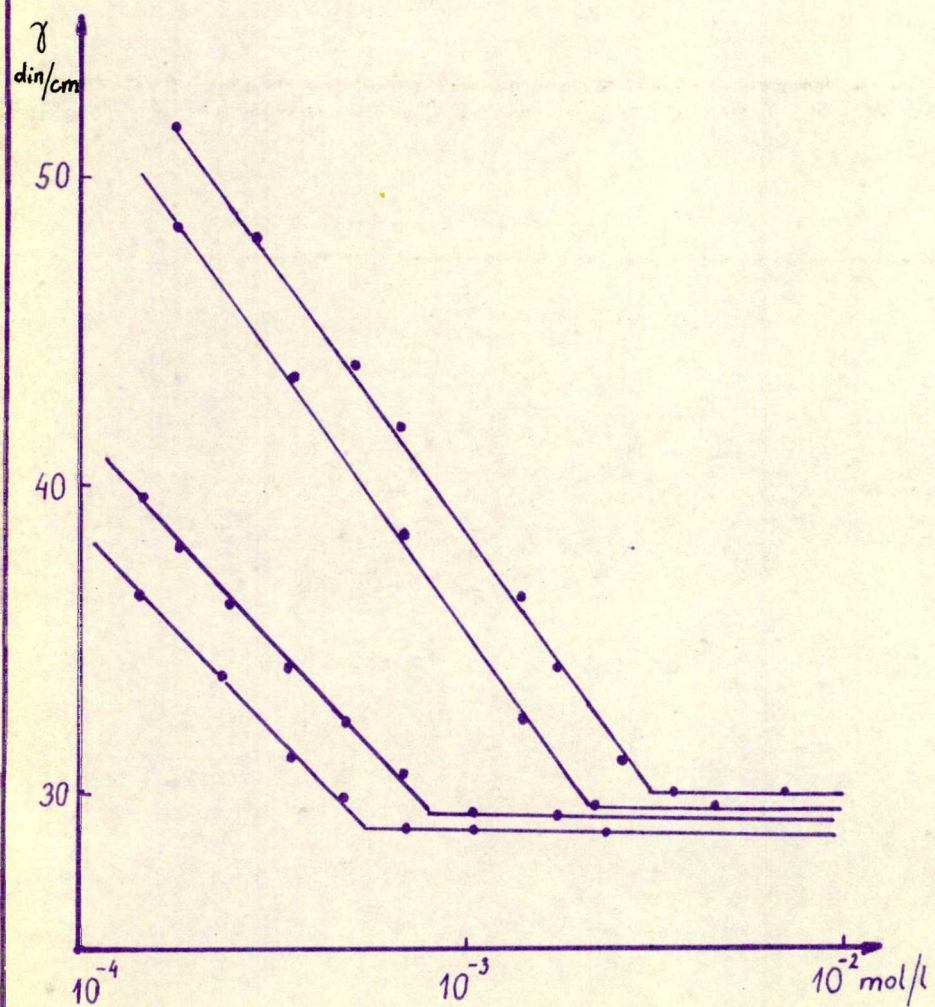


P Plateau perem

5. ábra

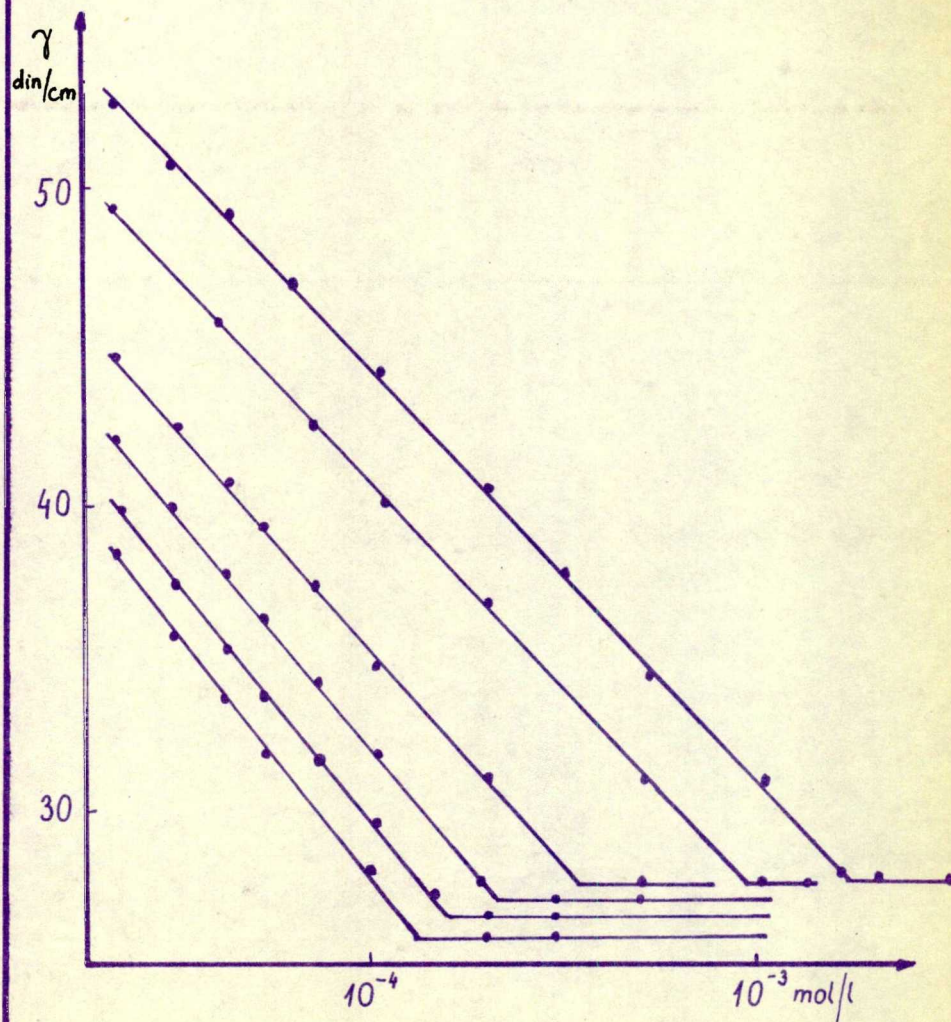


6. ábra



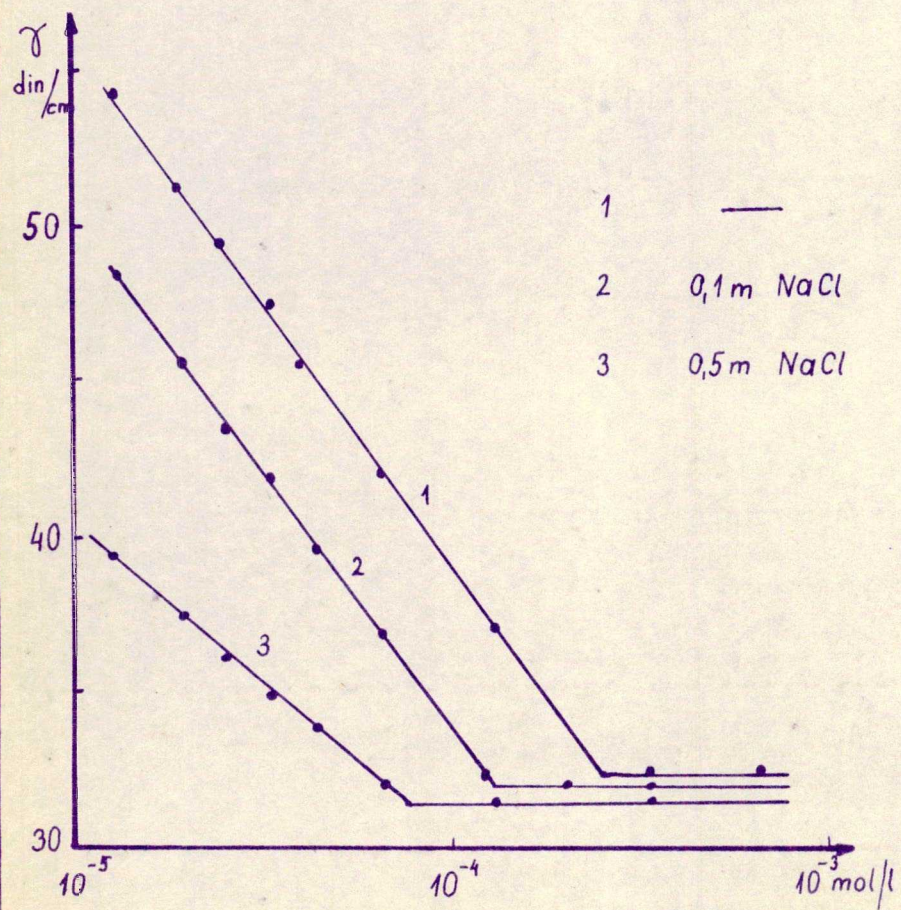
Na-laurilszulfát

7. ábra



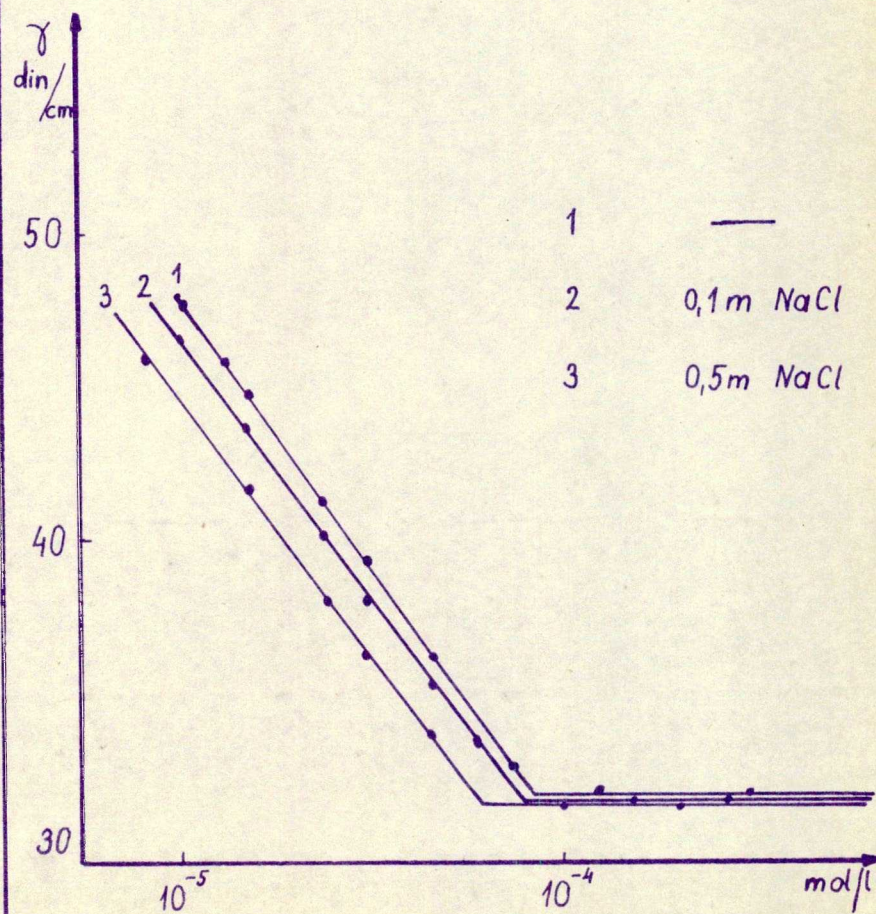
Solovet

8. ábra

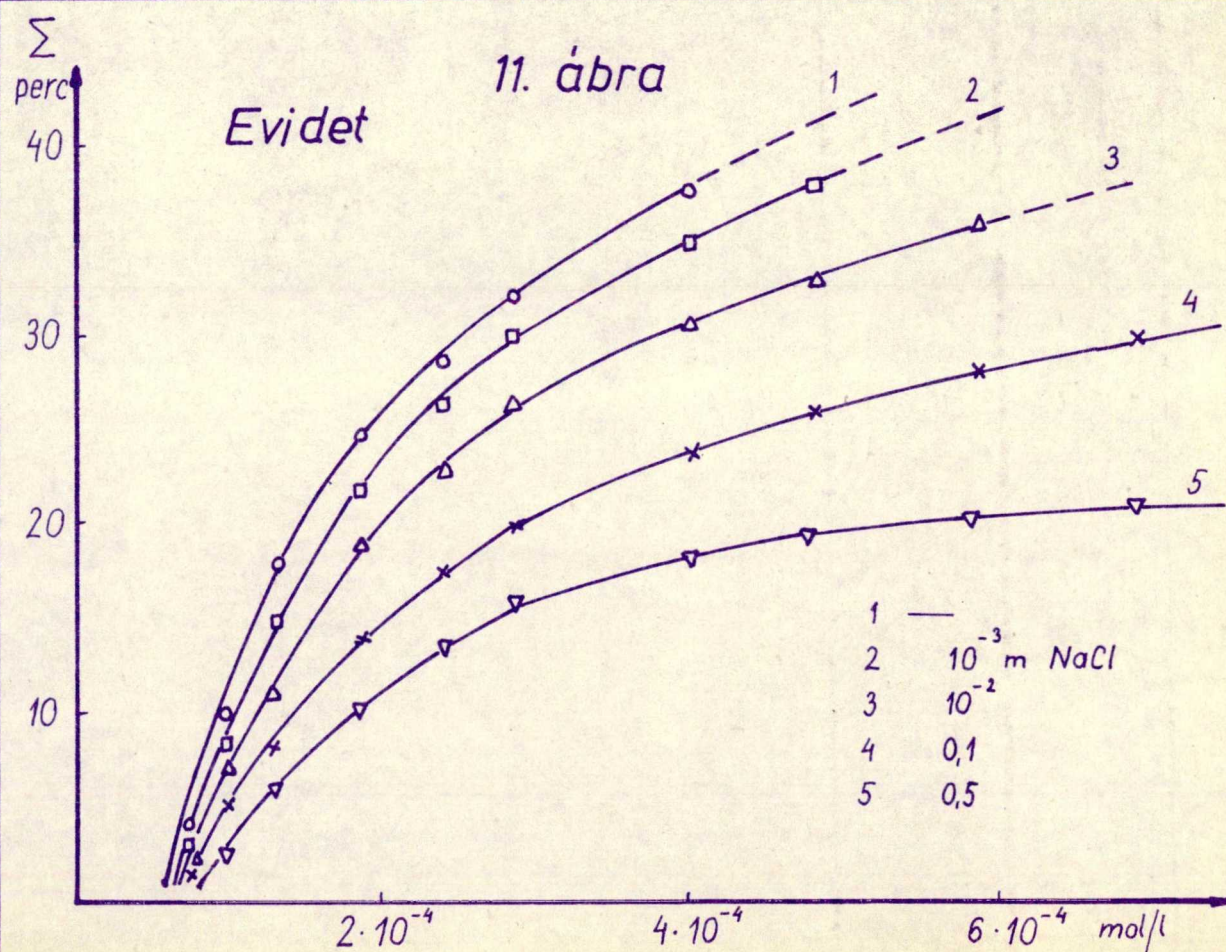
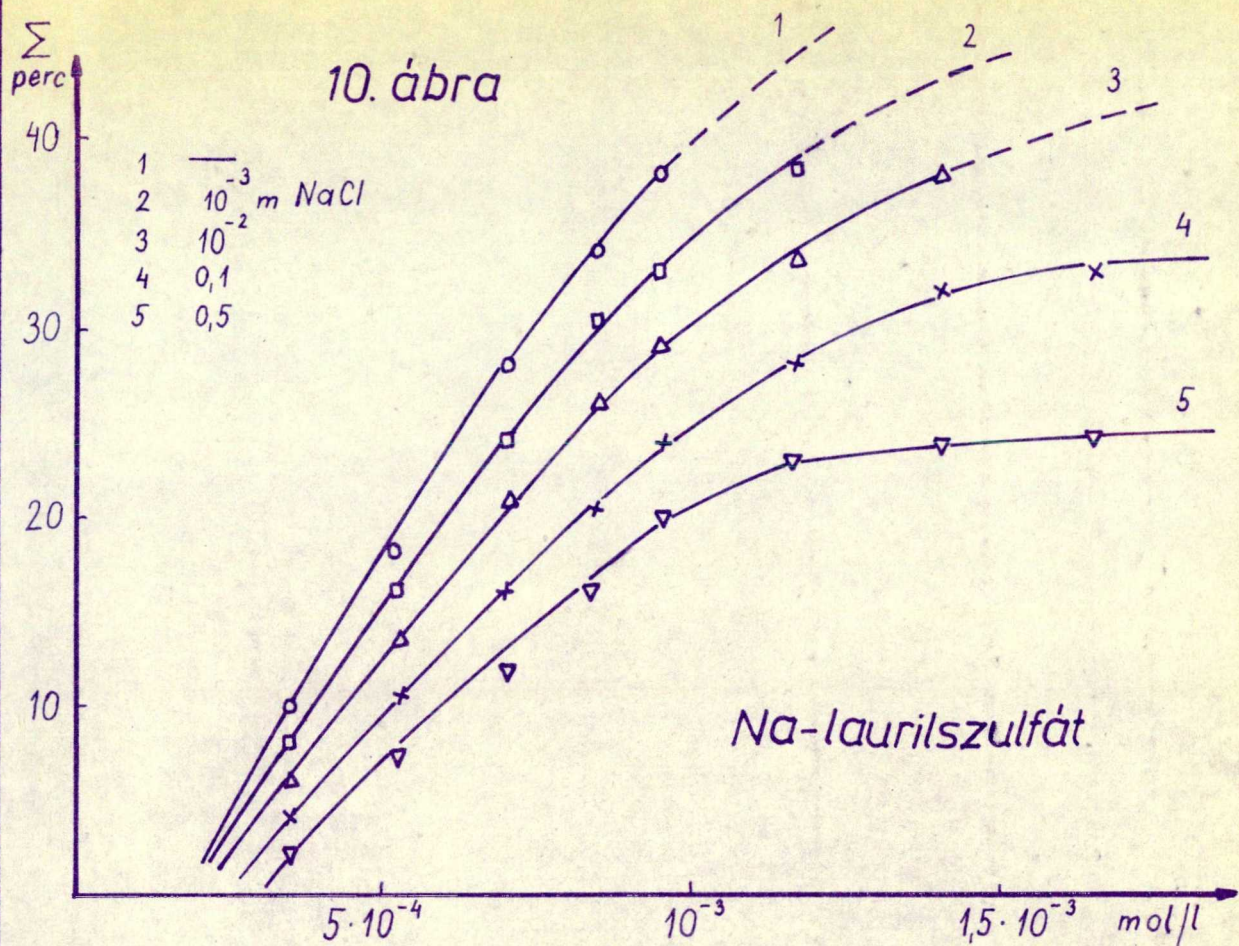


Evidet

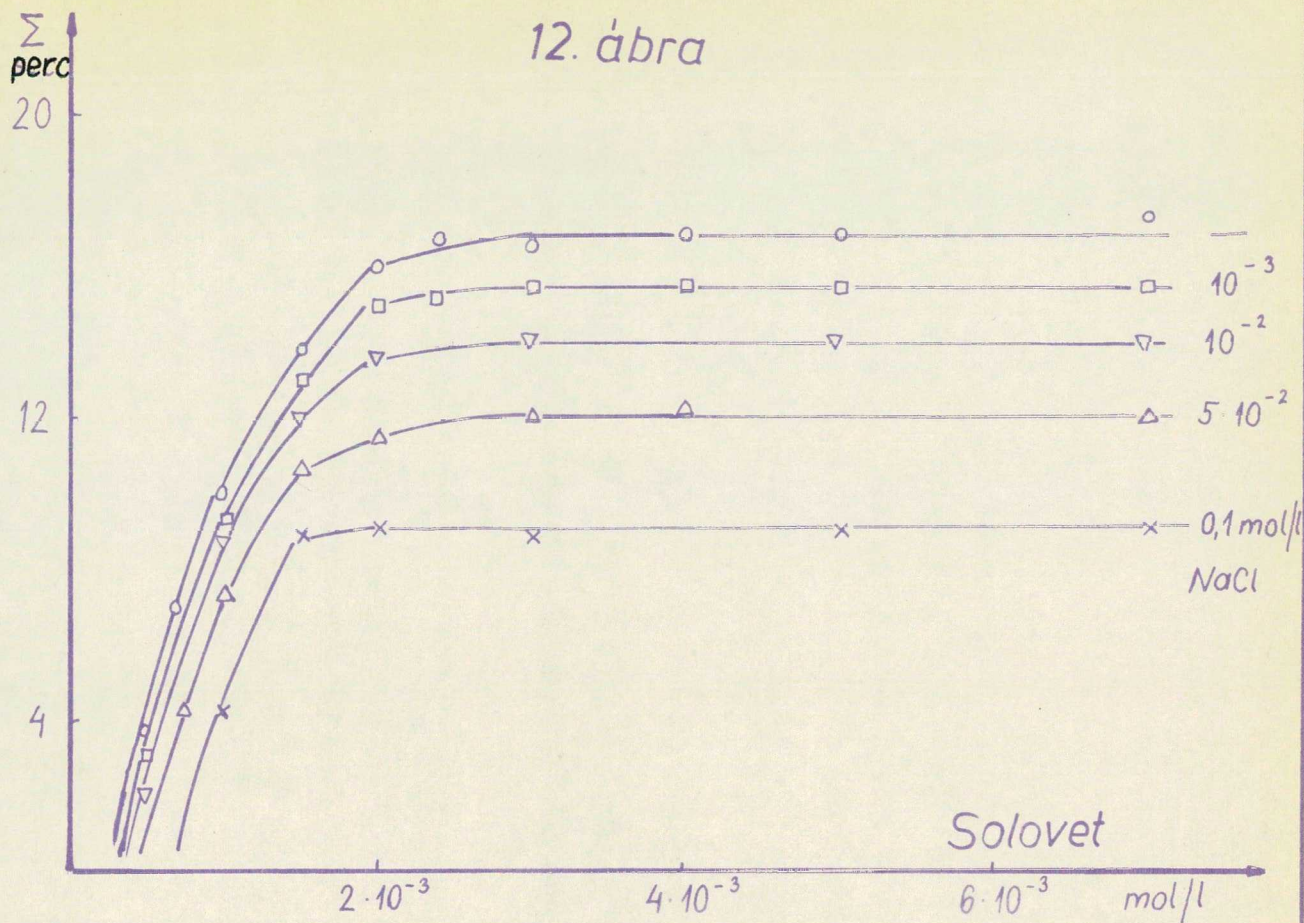
9. ábra



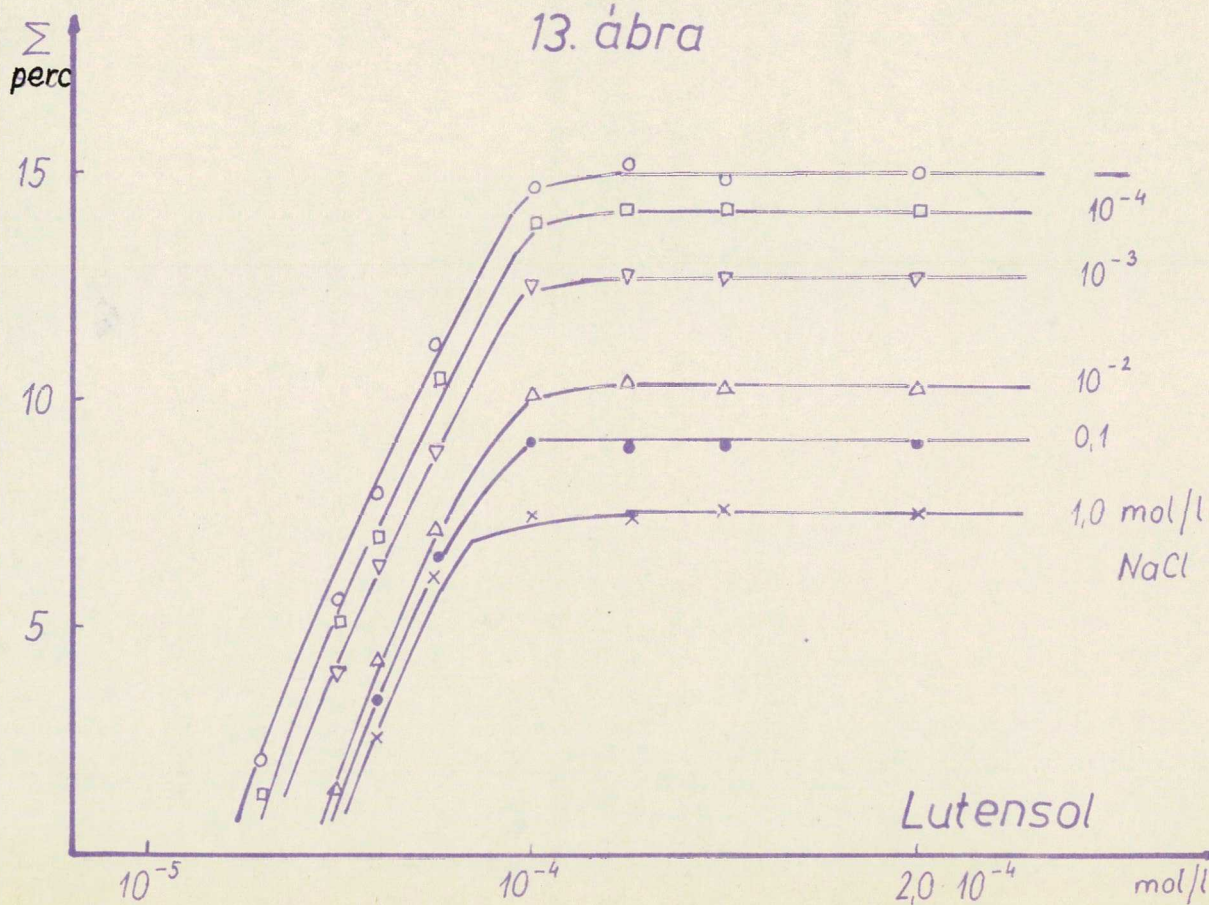
Lutensol-AP-10



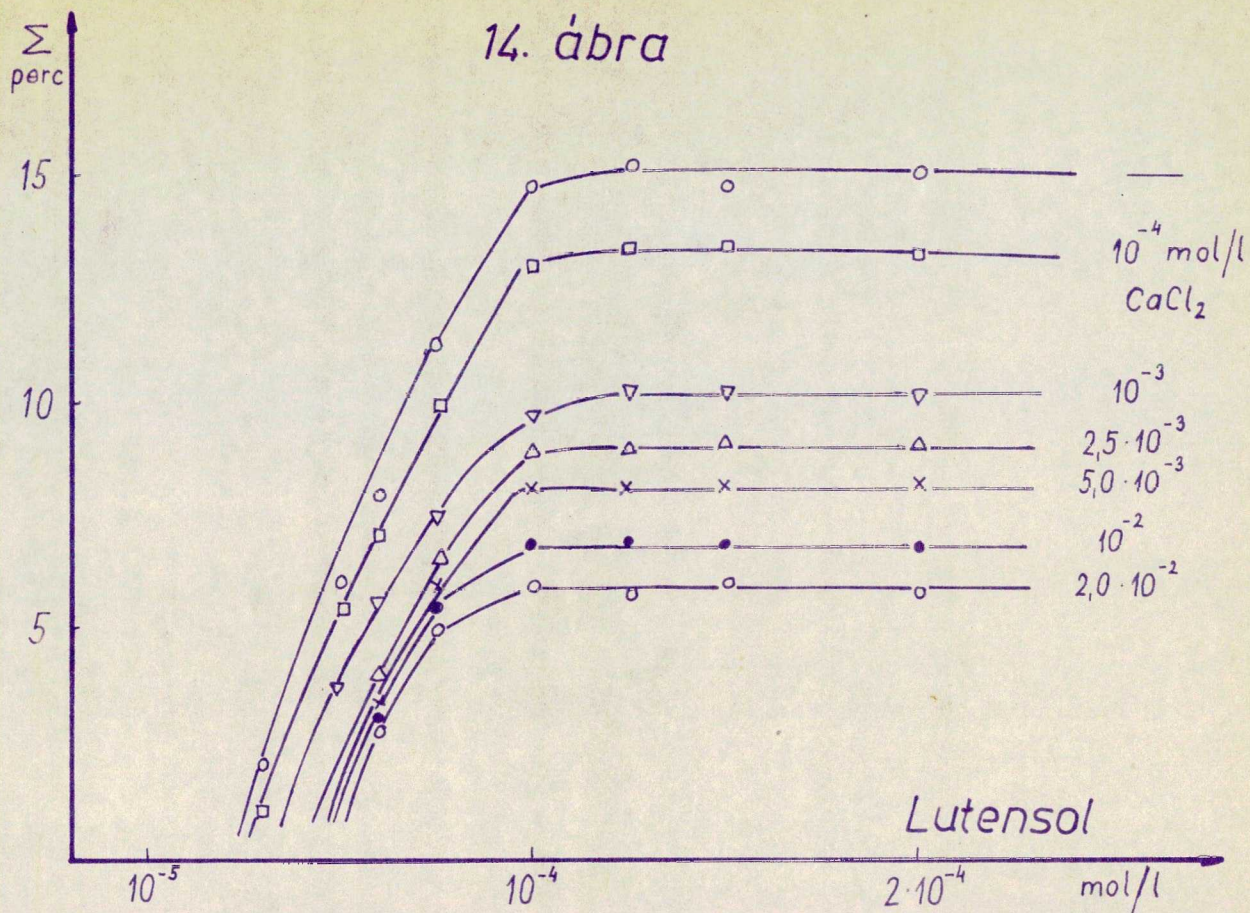
12. ábra



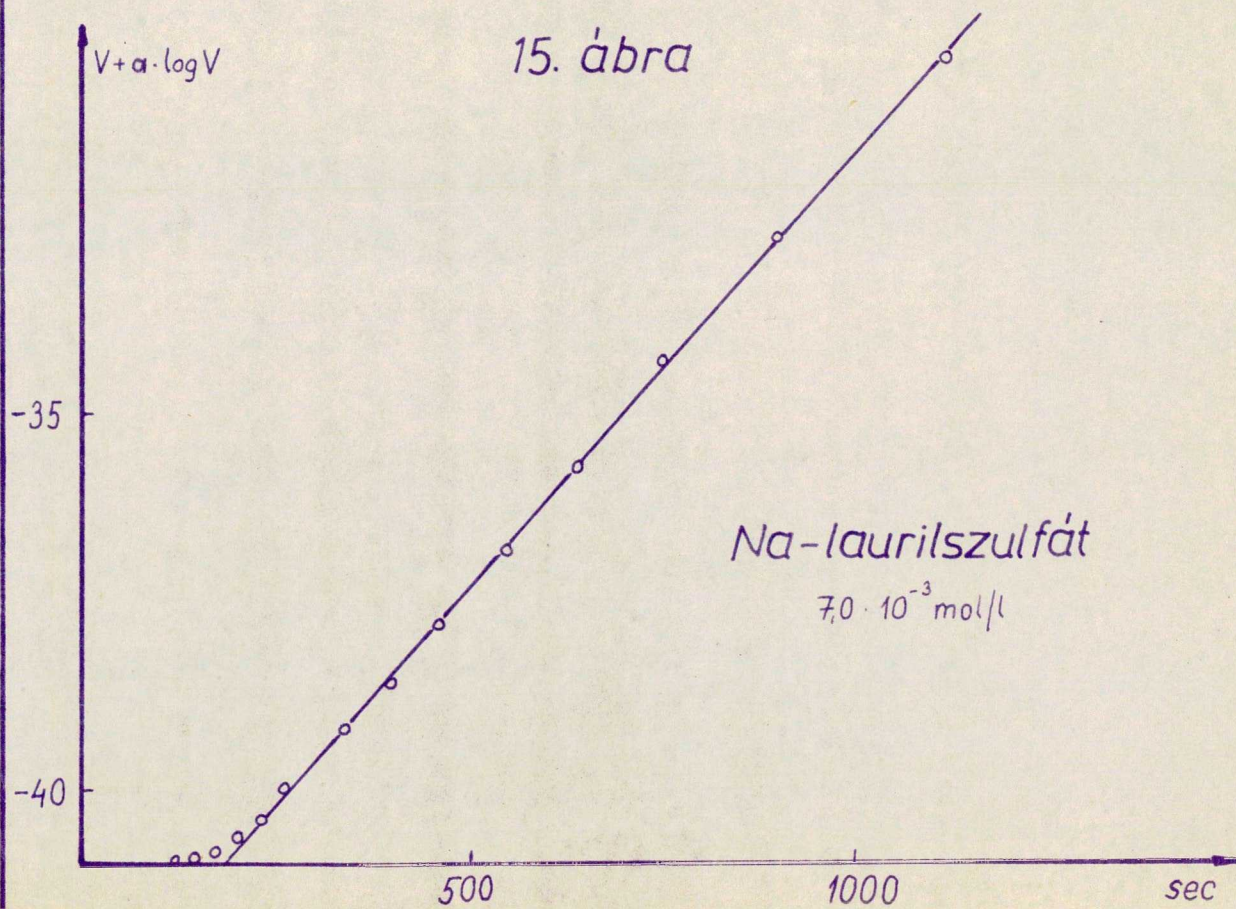
13. ábra



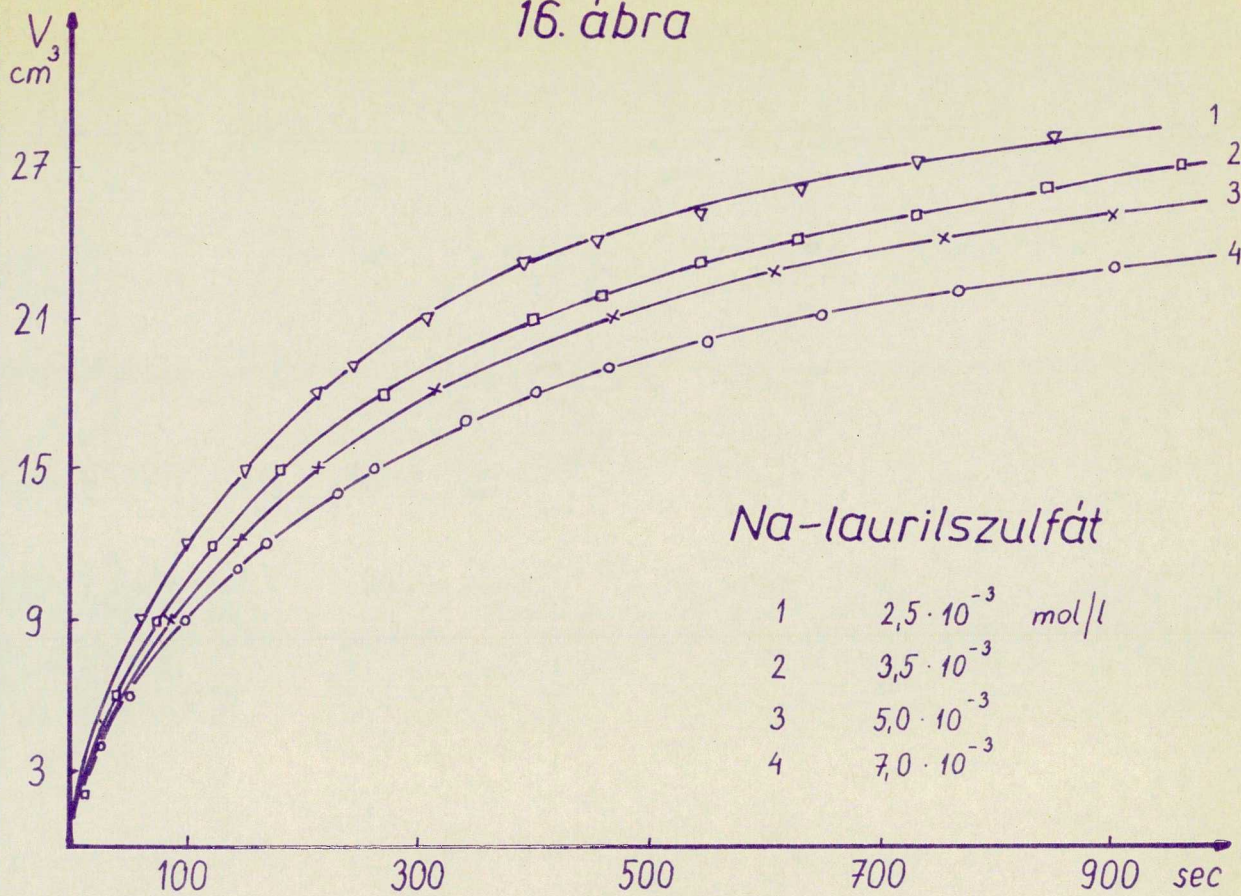
14. ábra



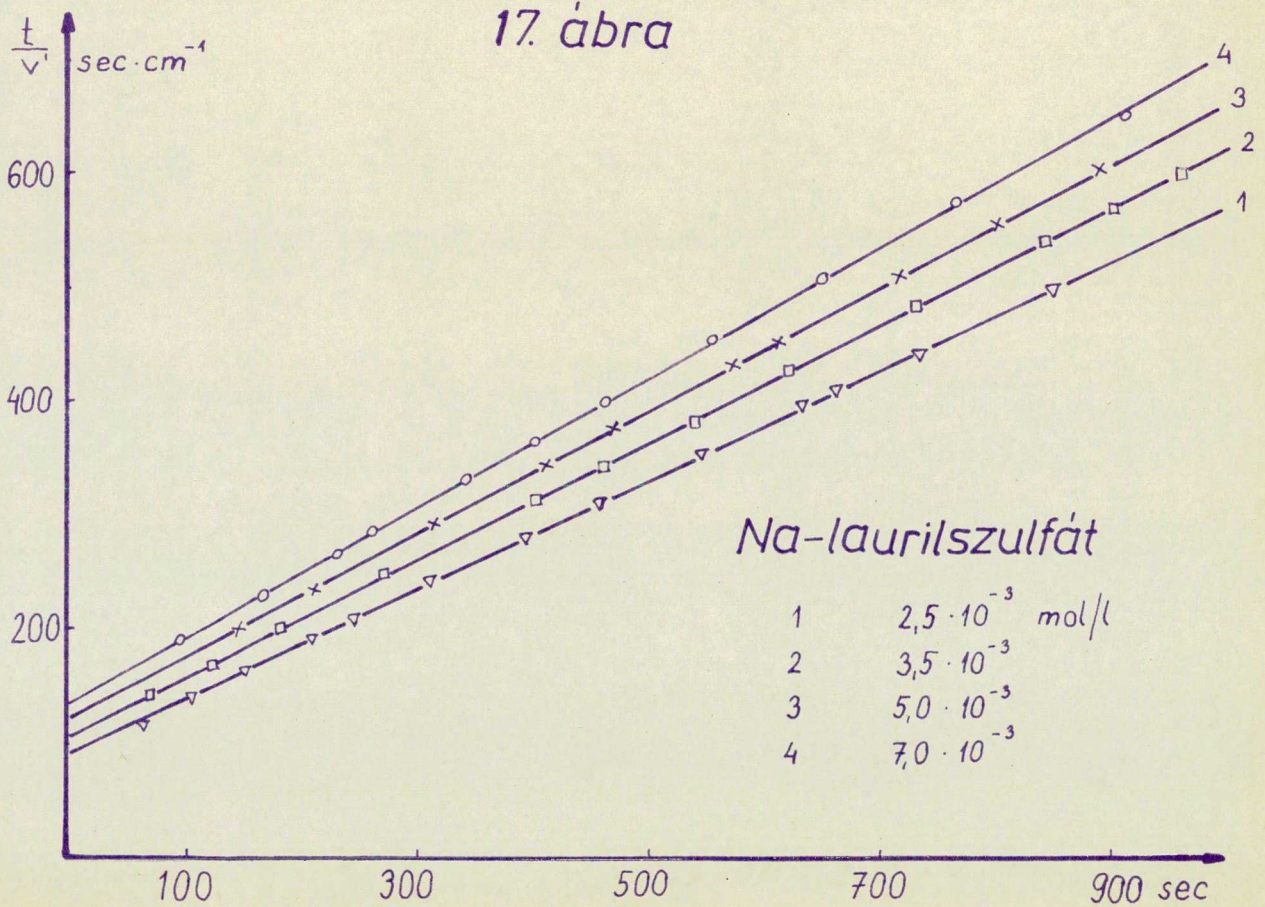
15. ábra



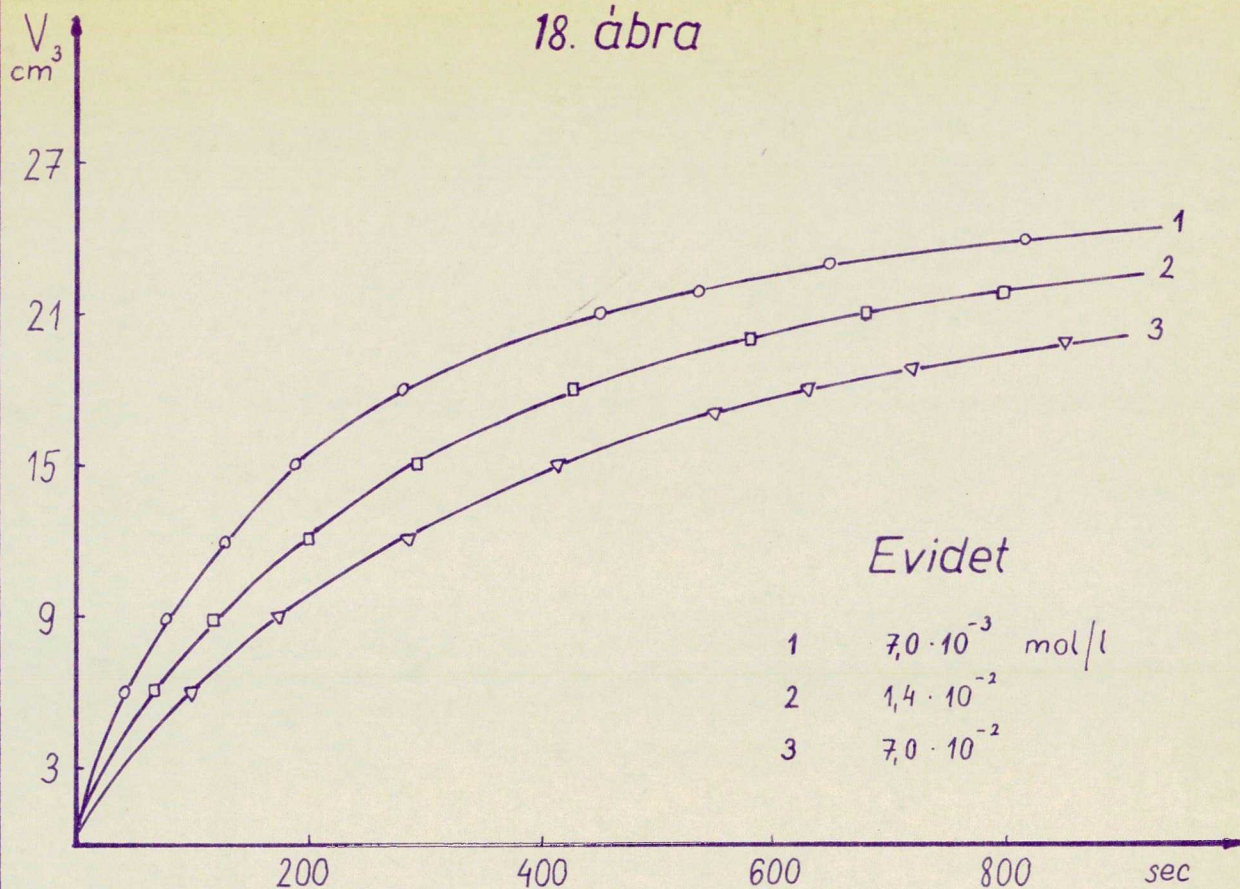
16. ábra



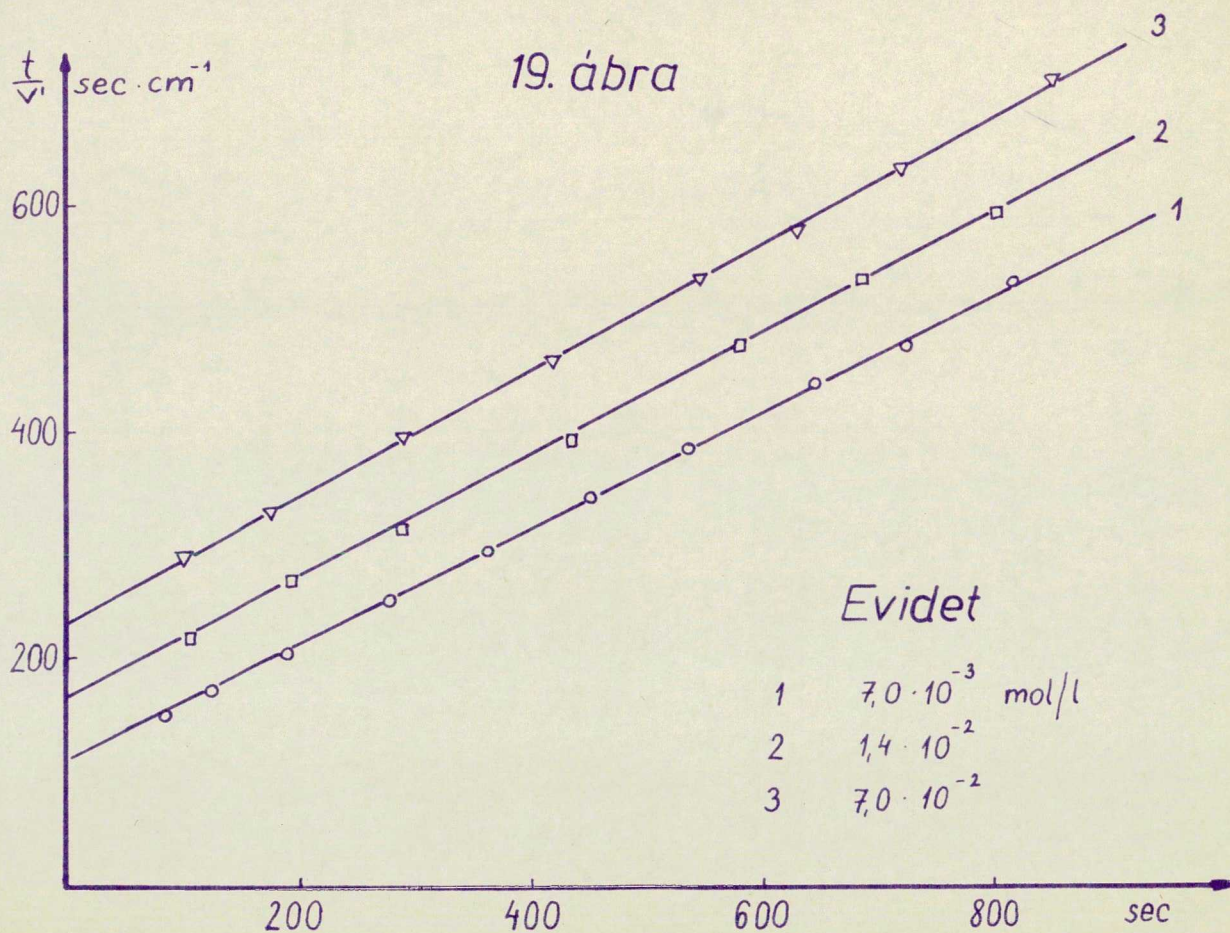
17. ábra



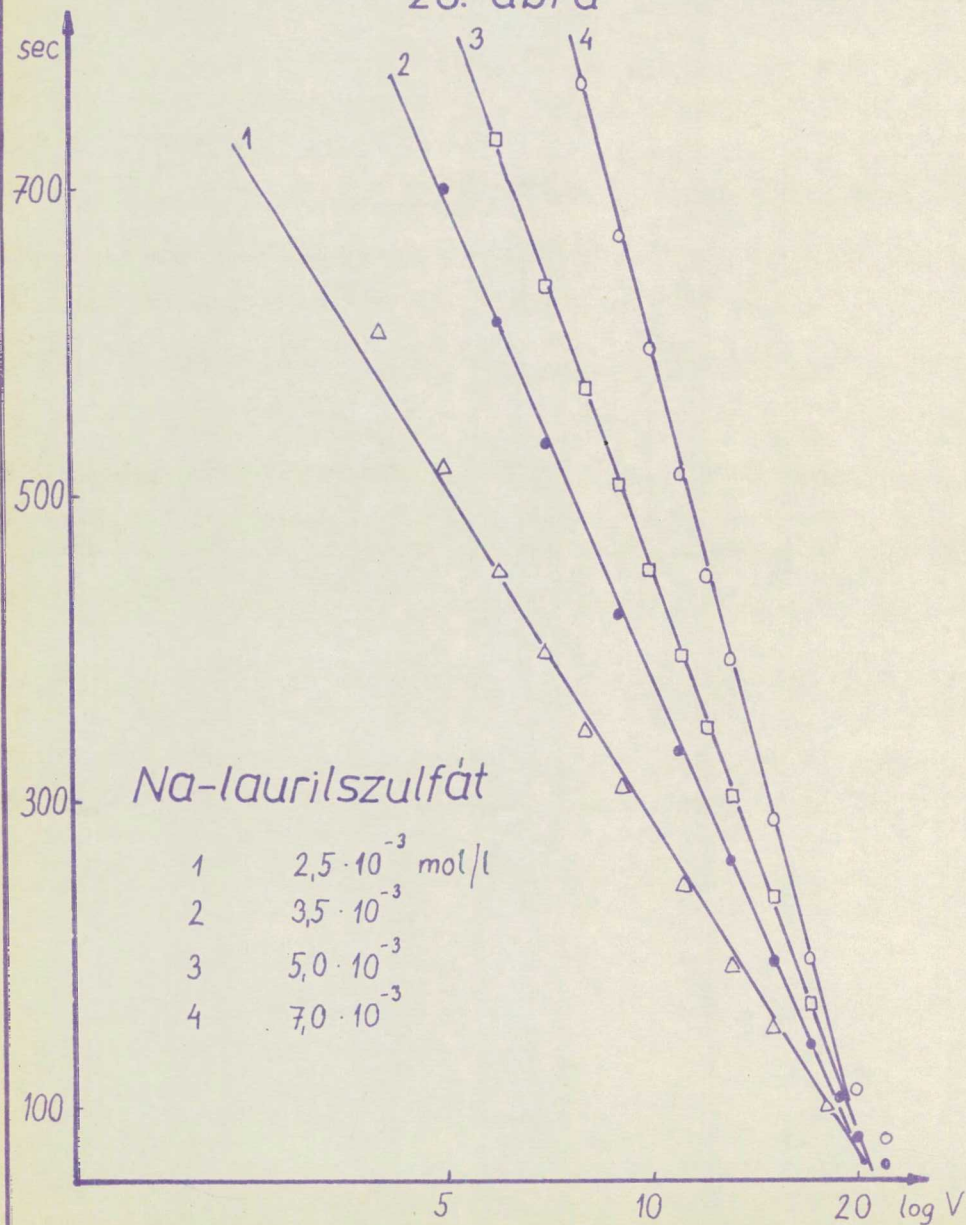
18. ábra



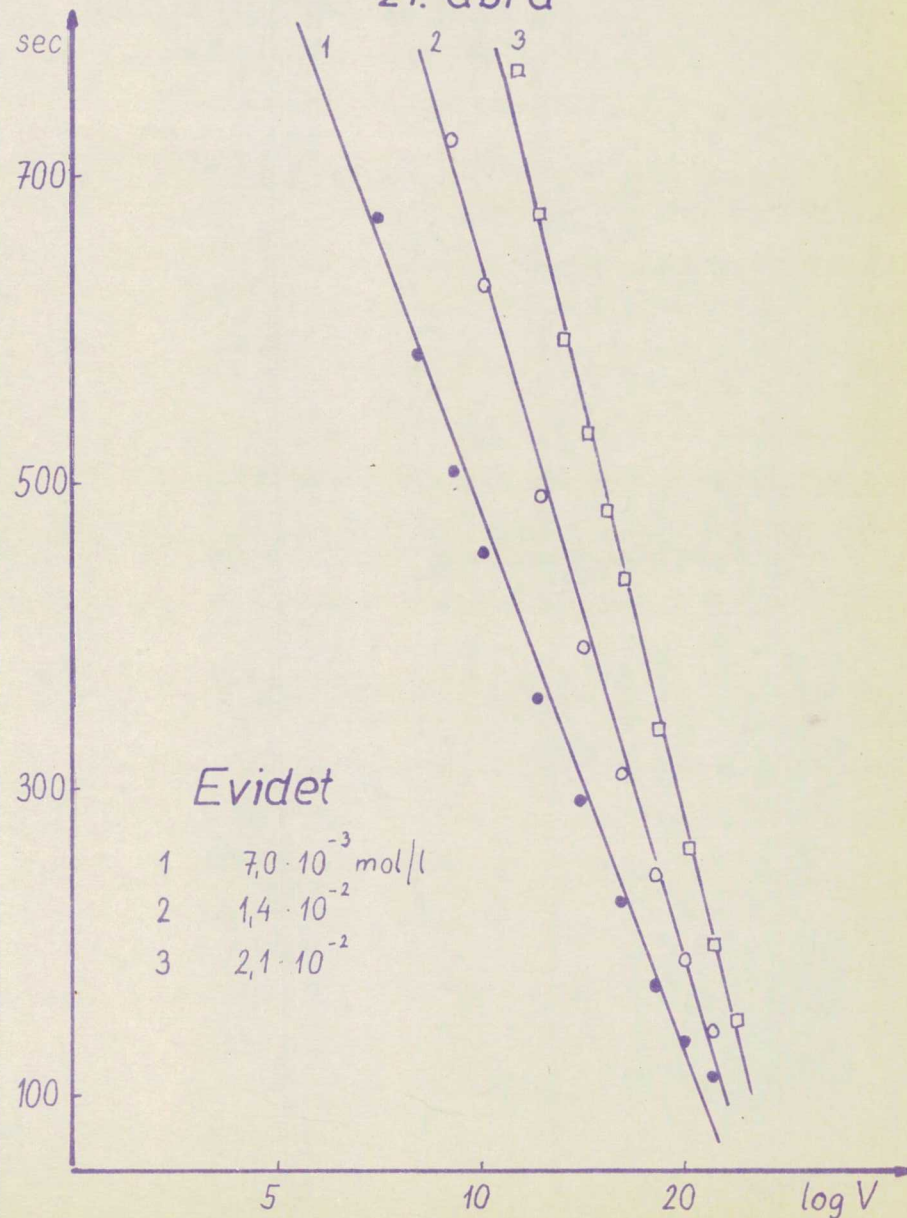
19. ábra



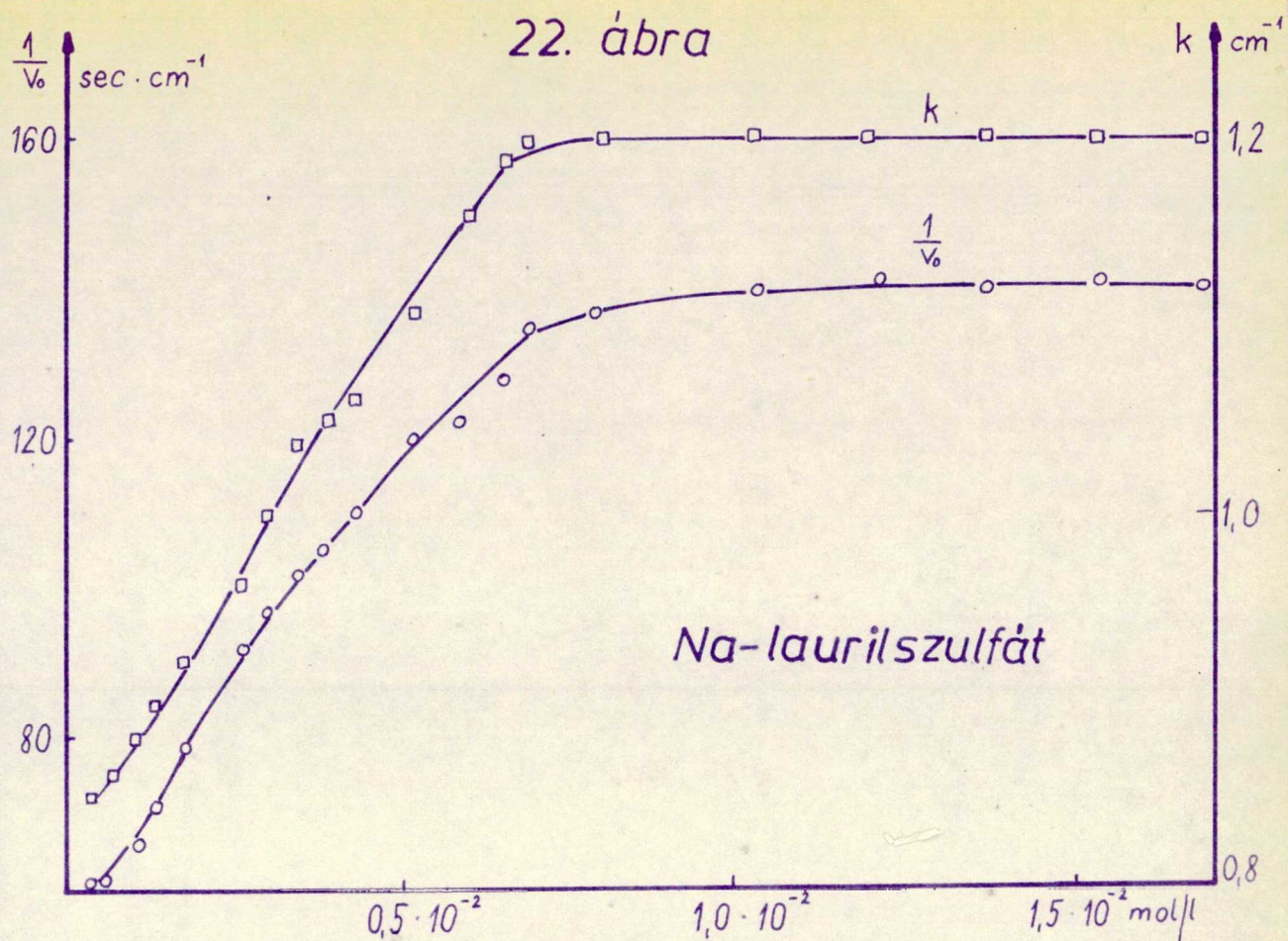
20. ábra



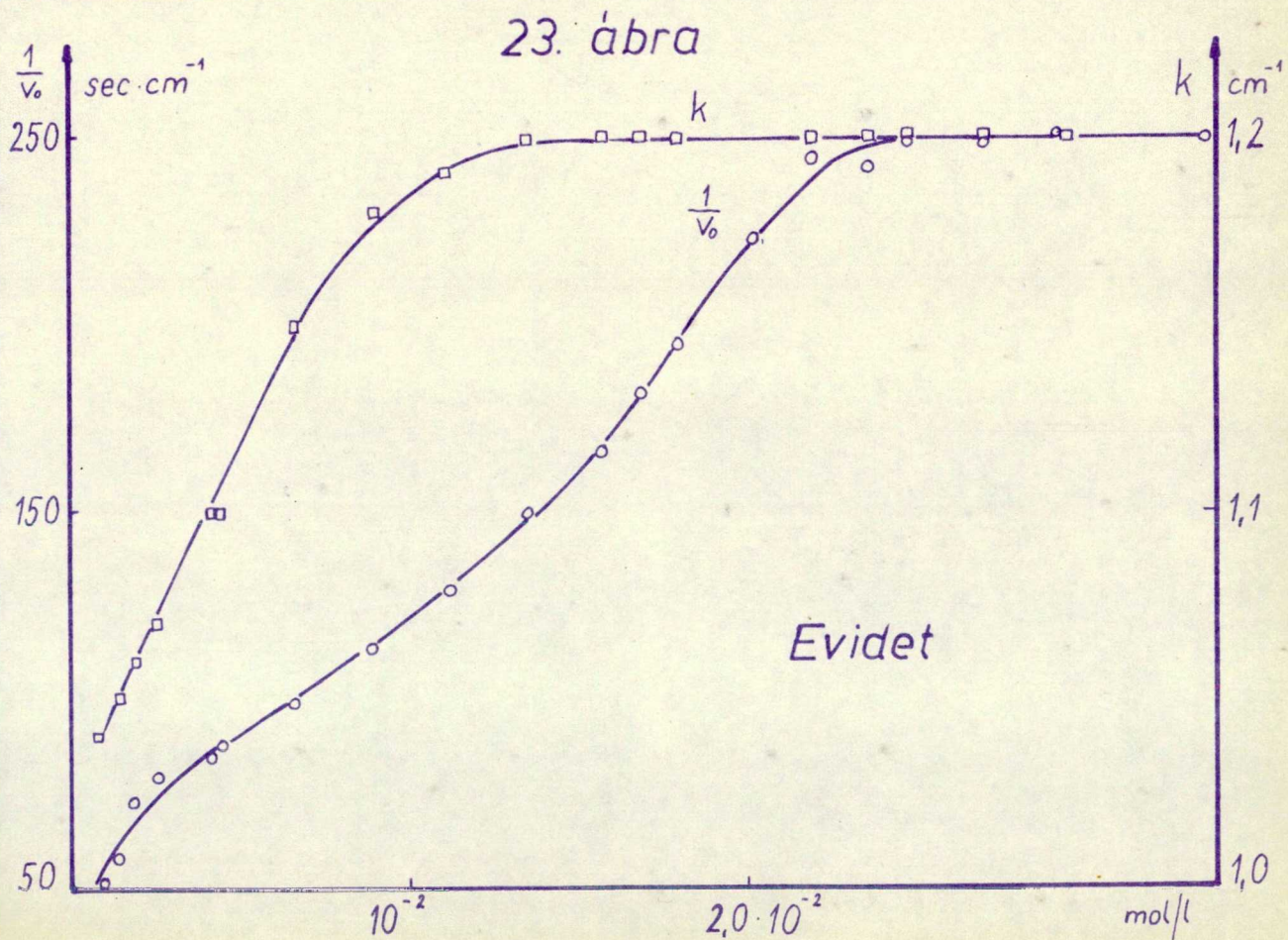
21. ábra

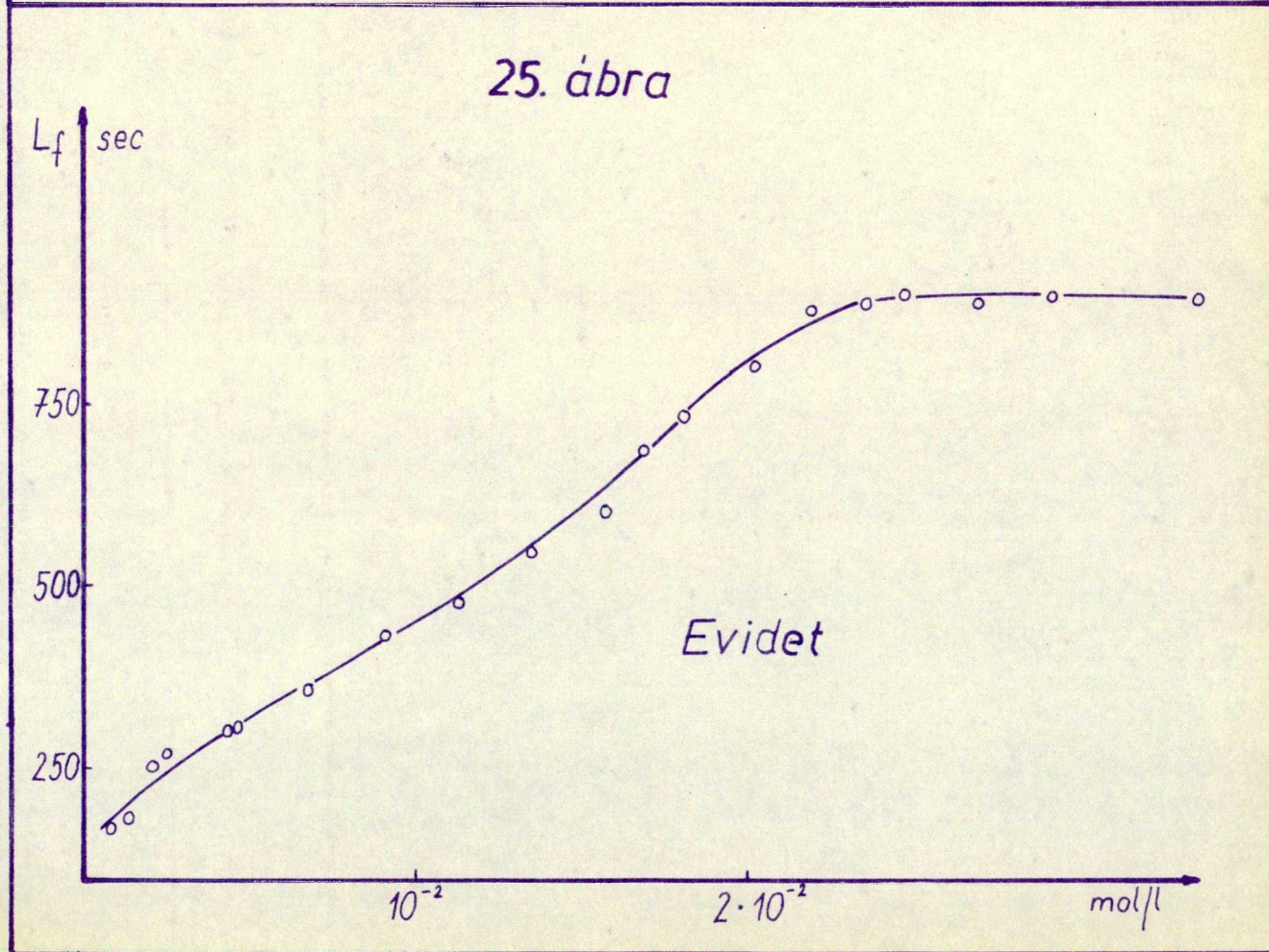
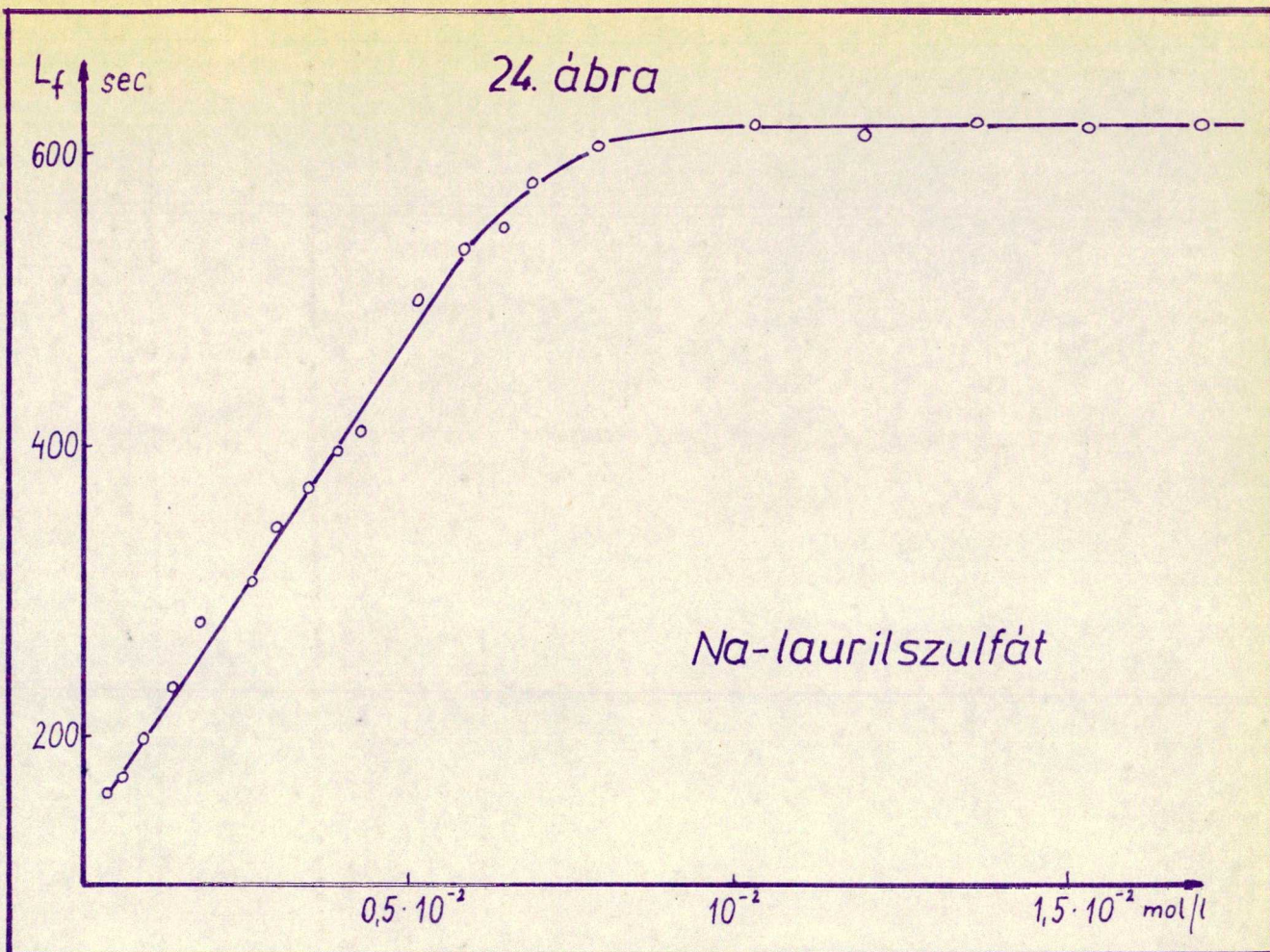


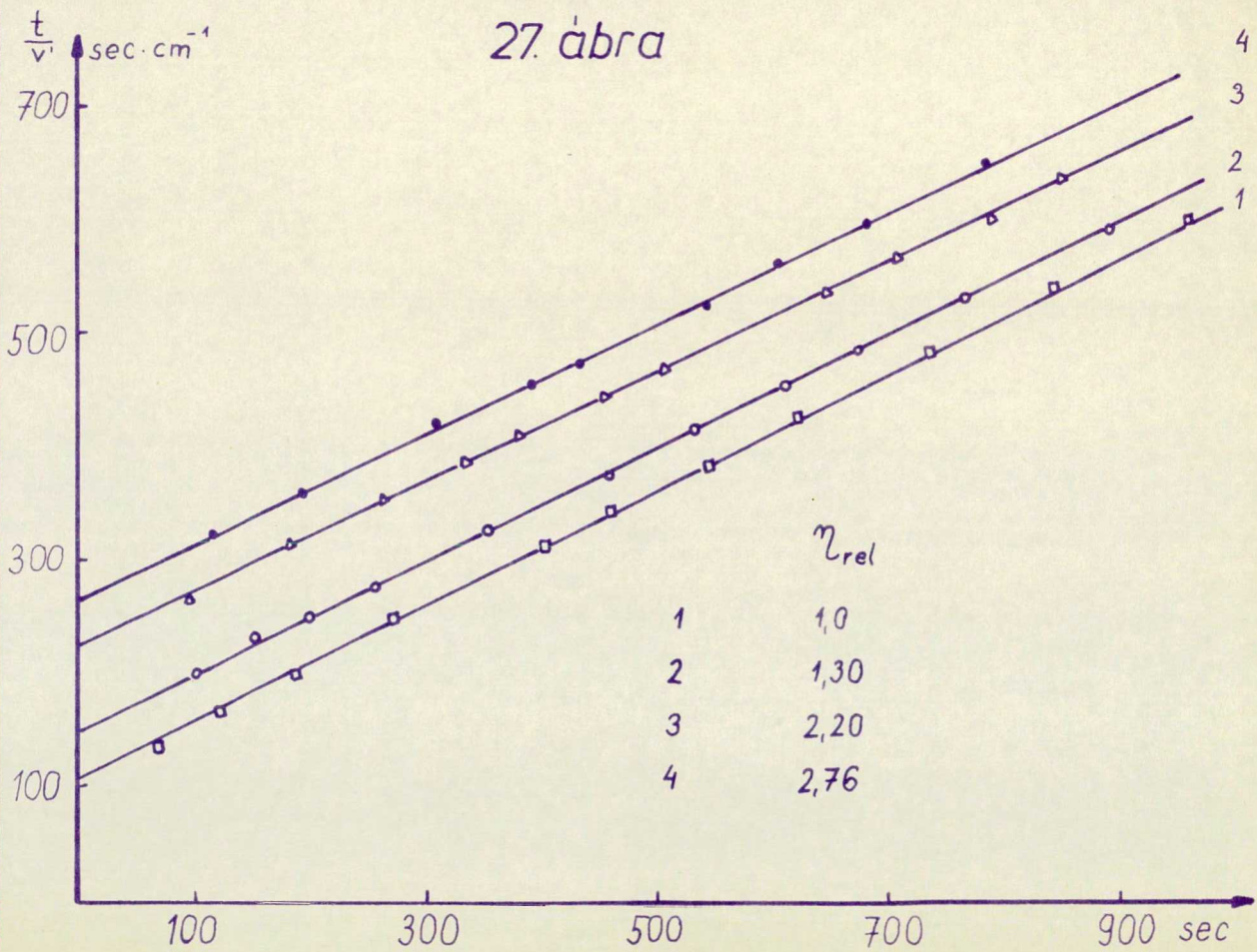
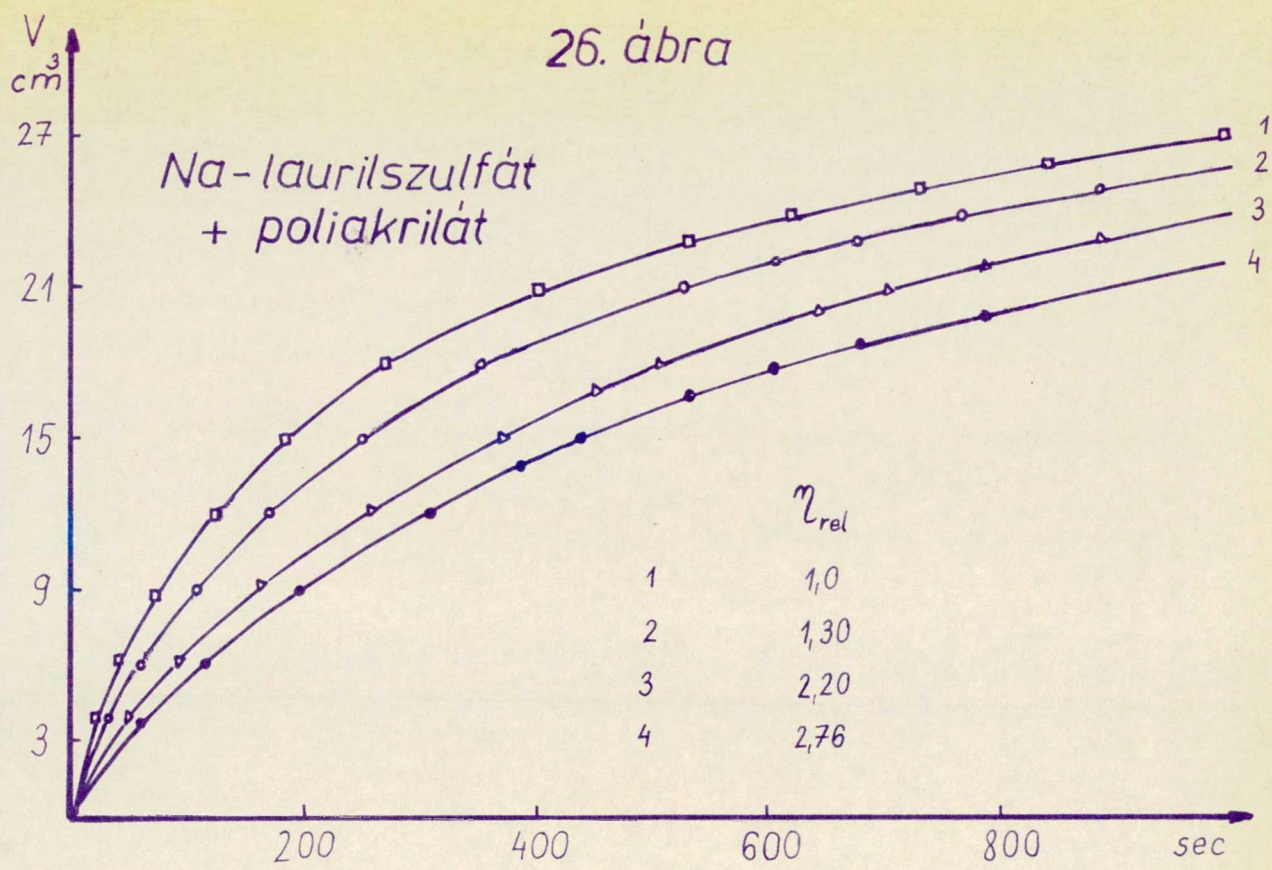
22. ábra

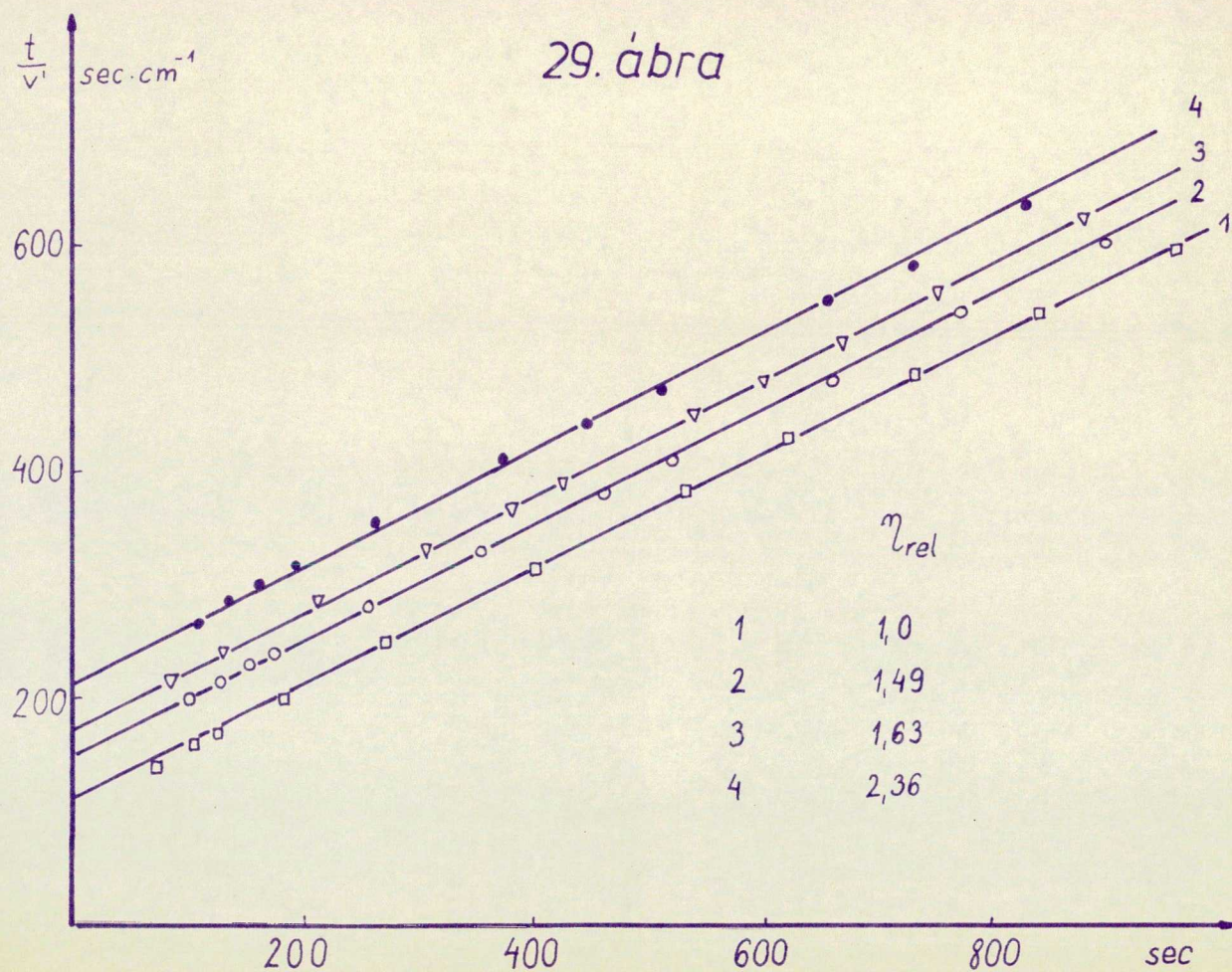
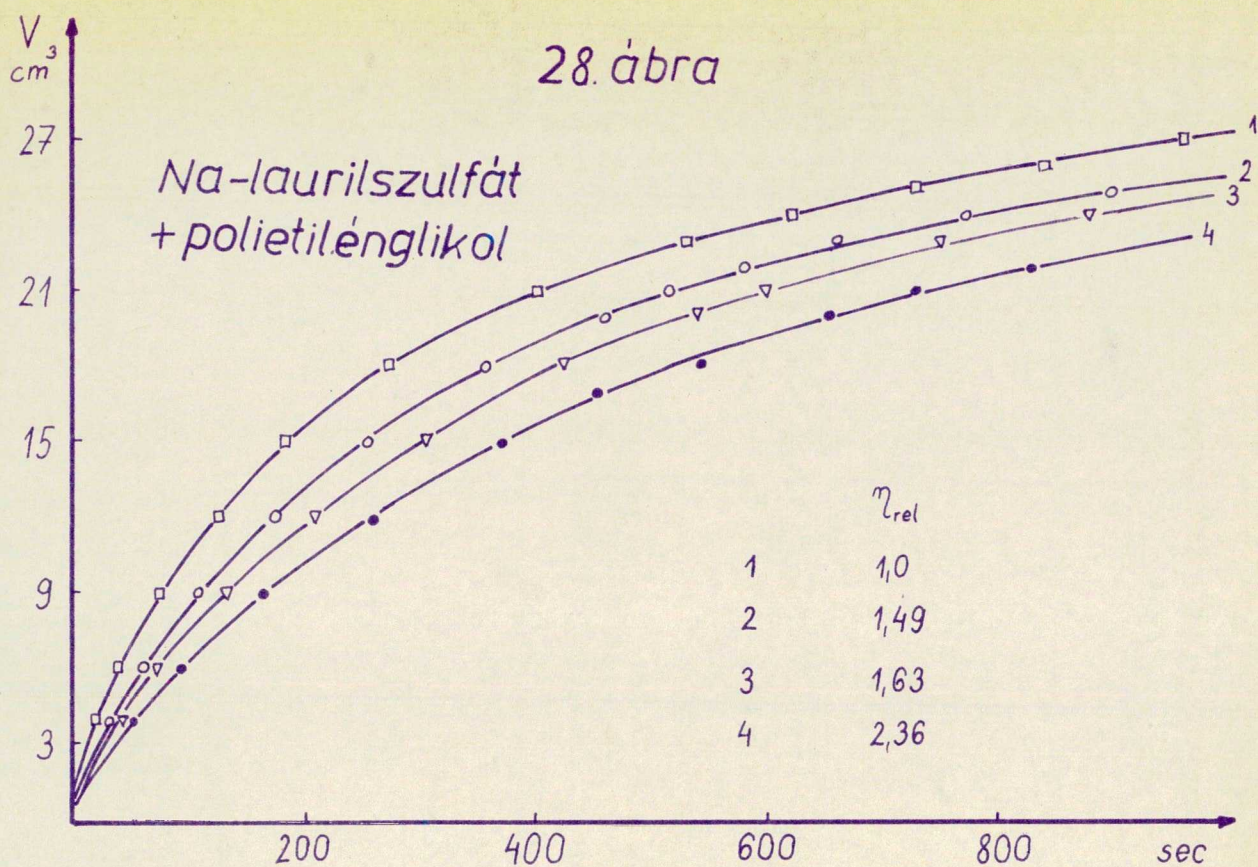


23. ábra

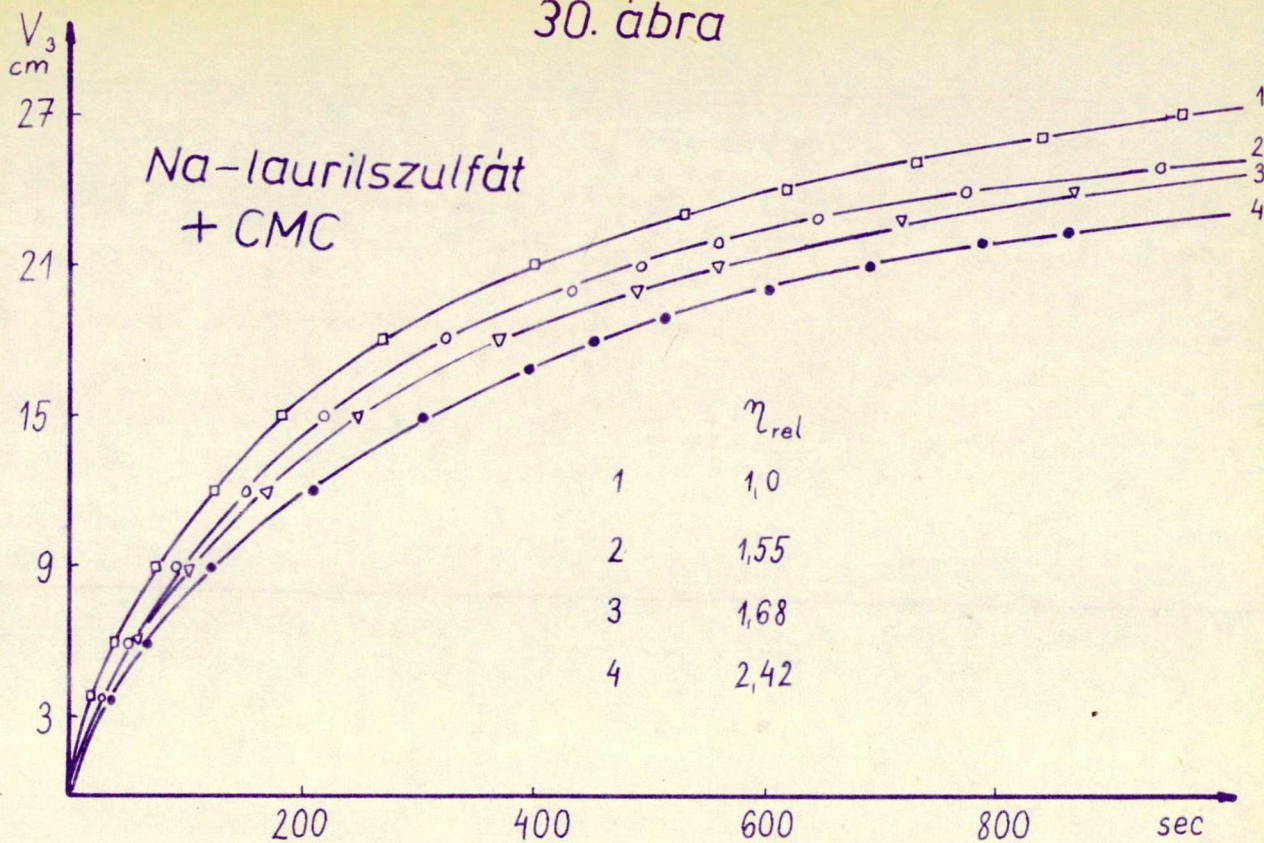




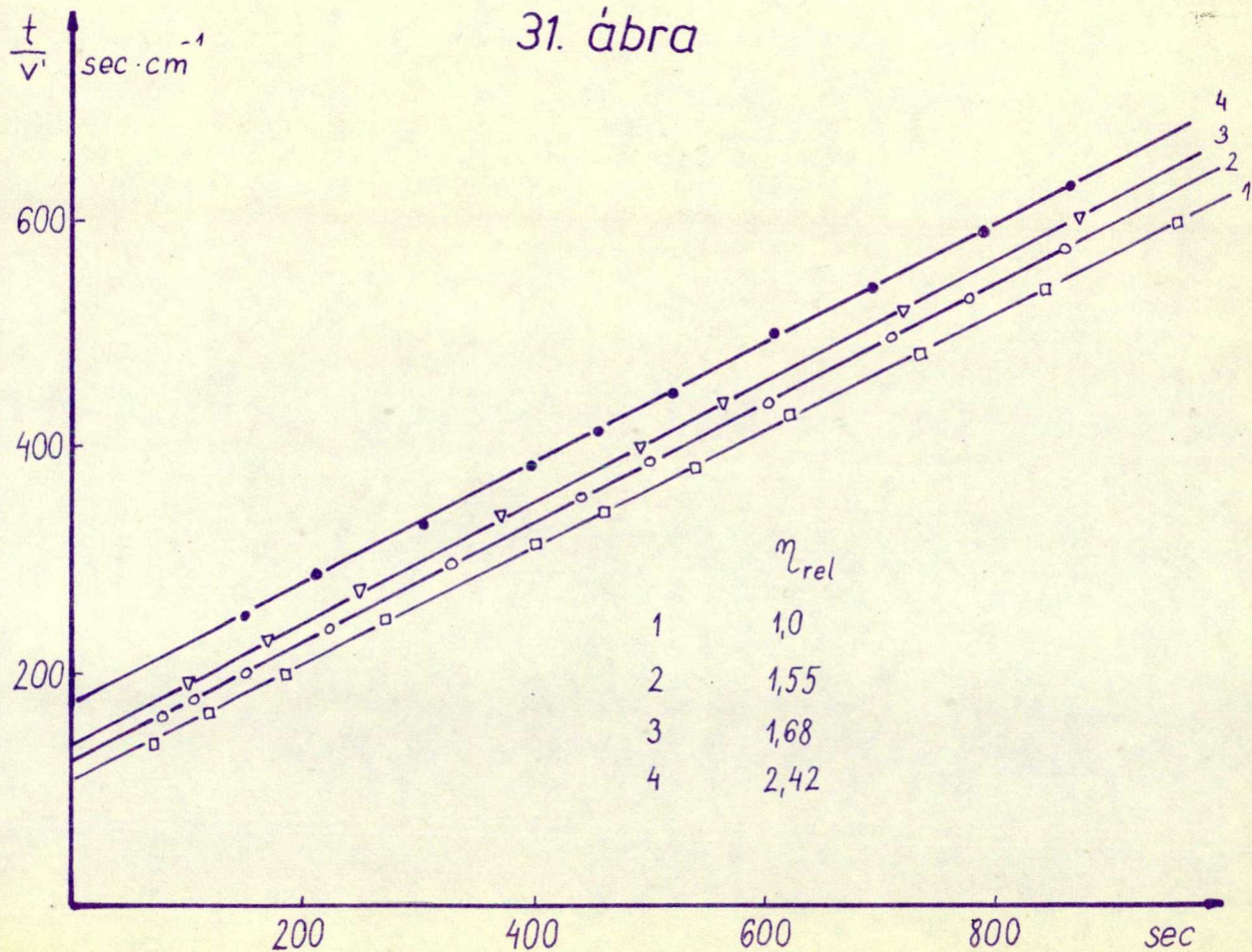




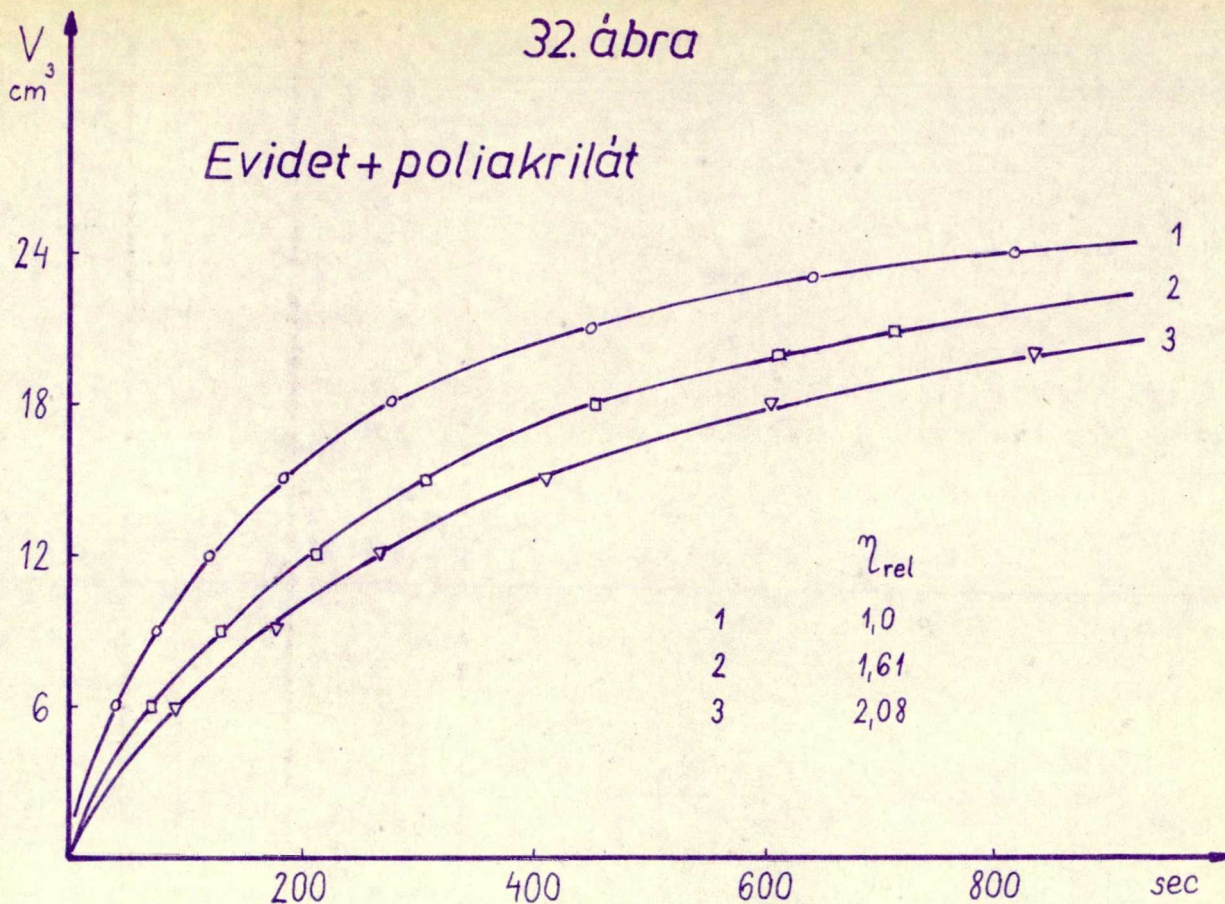
30. ábra



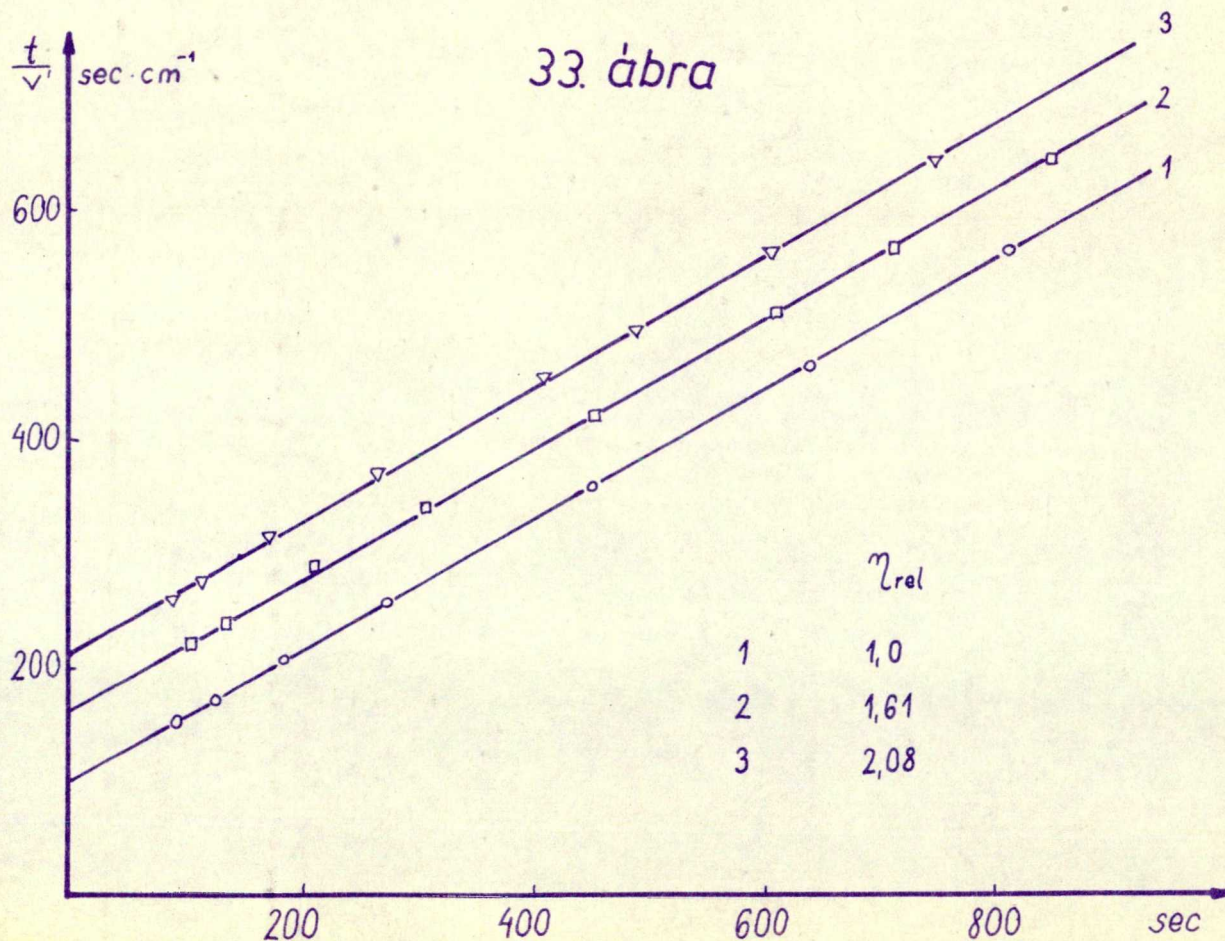
31. ábra



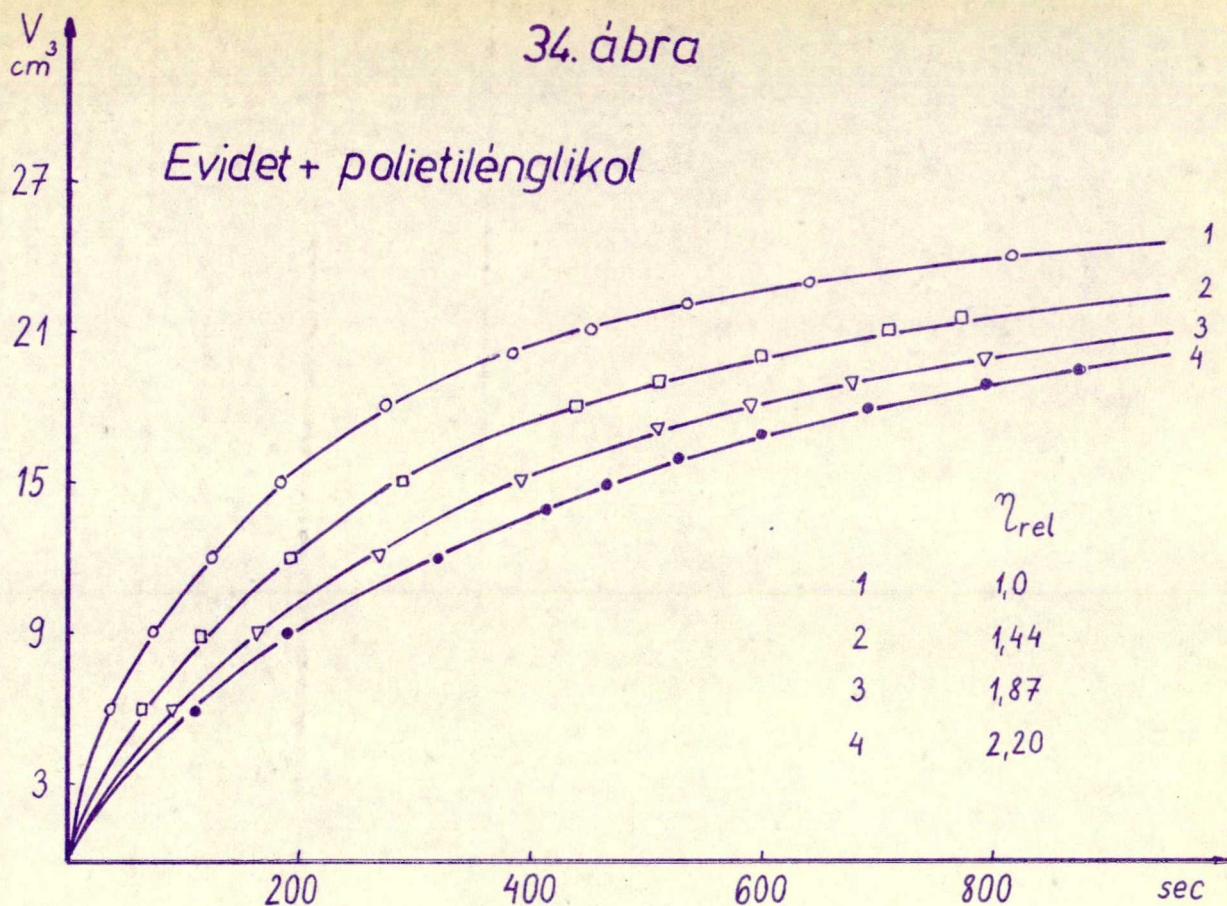
32. ábra



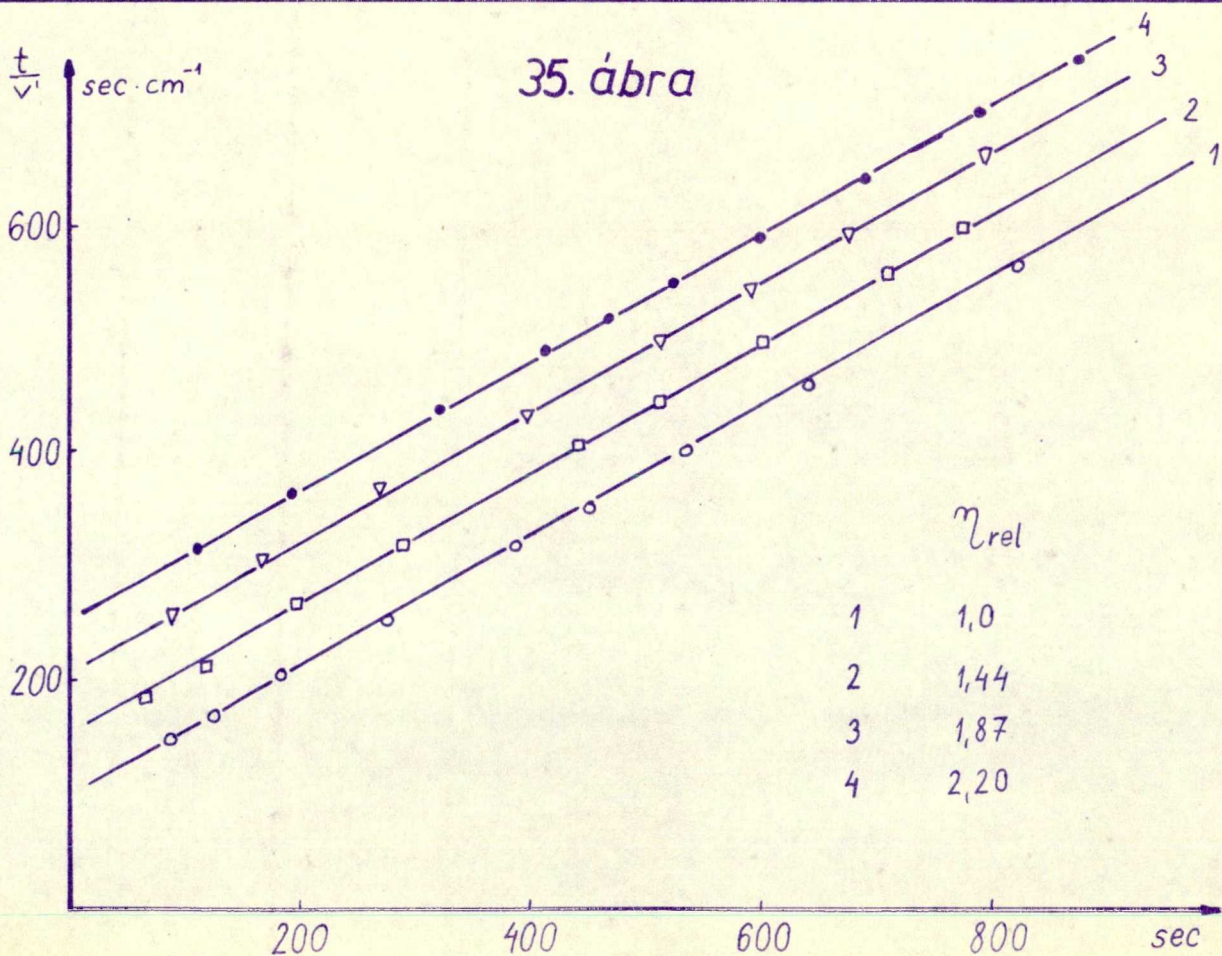
33. ábra



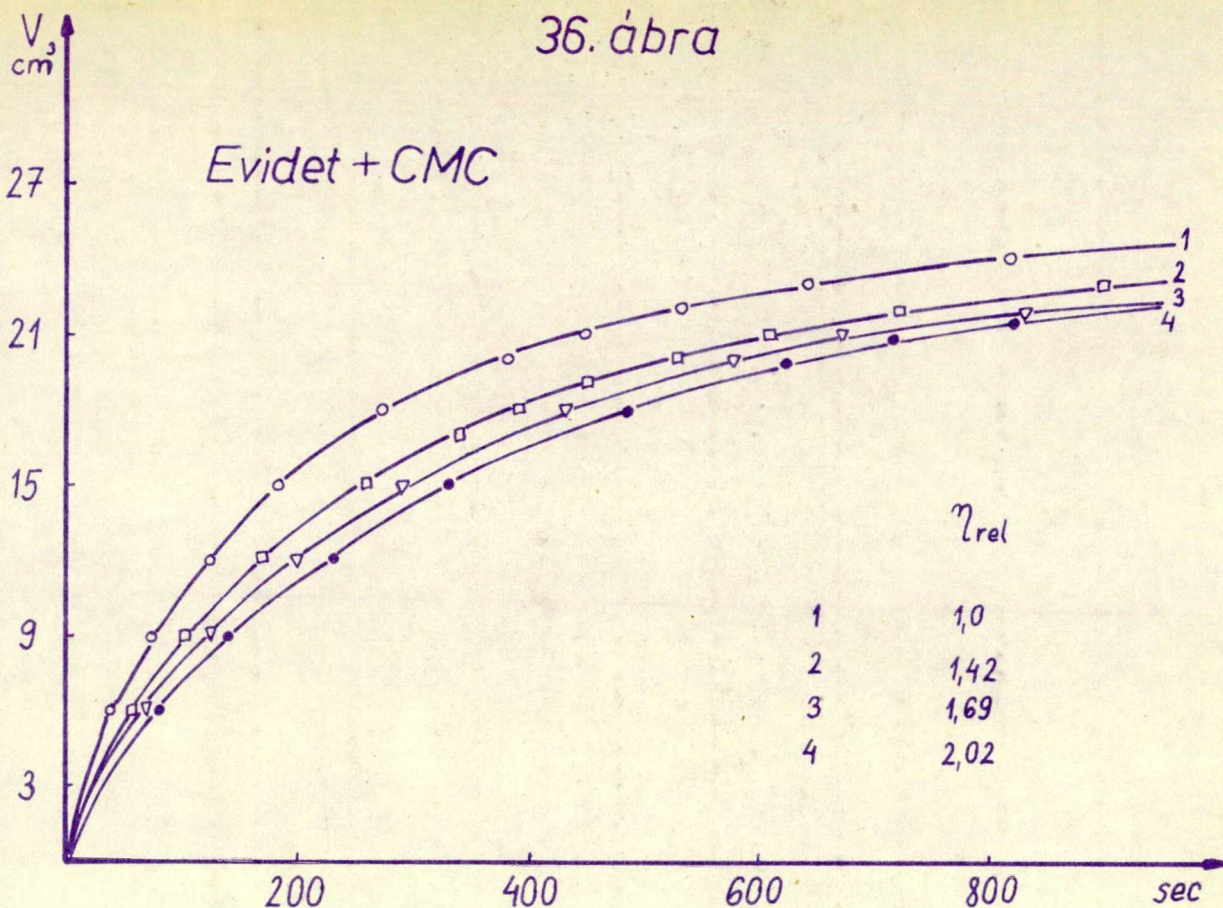
34. ábra



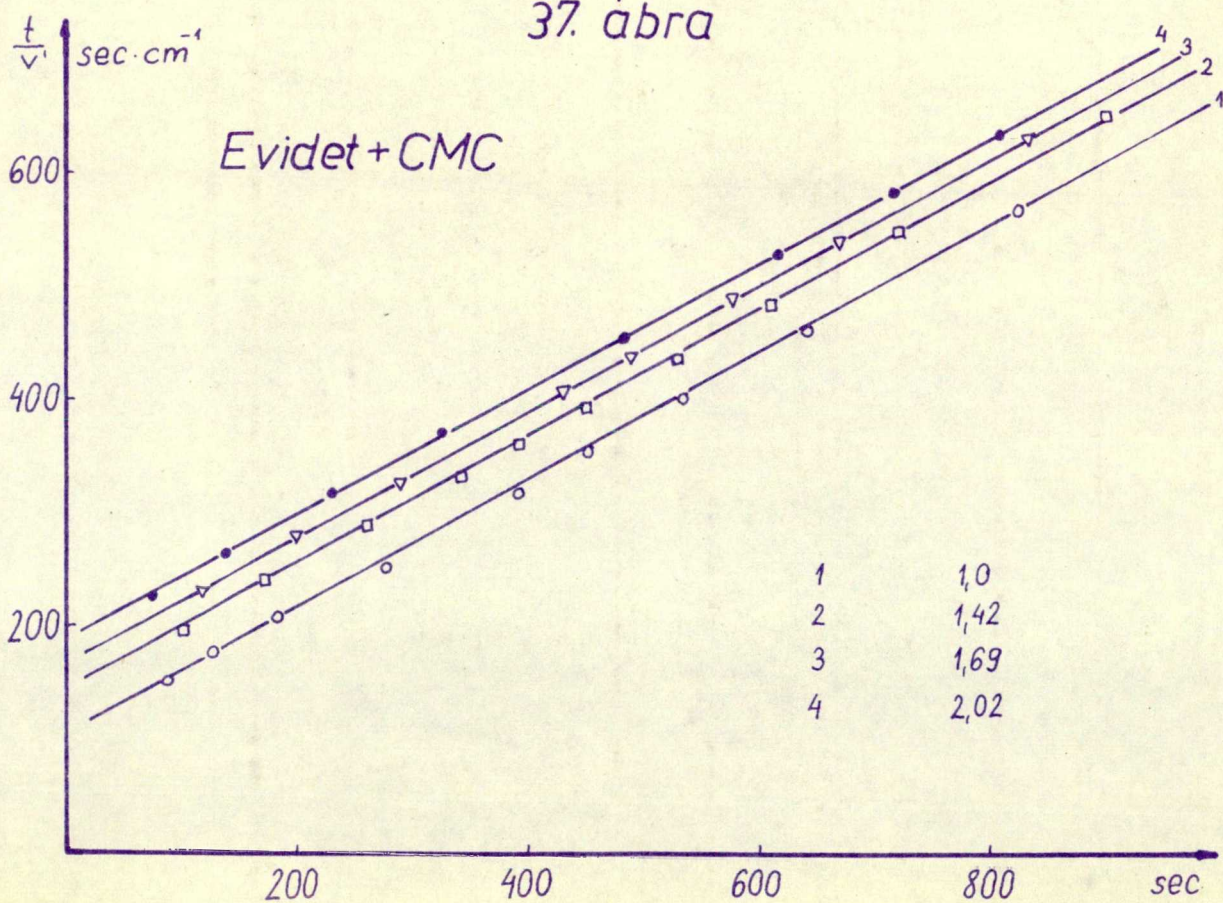
35. ábra



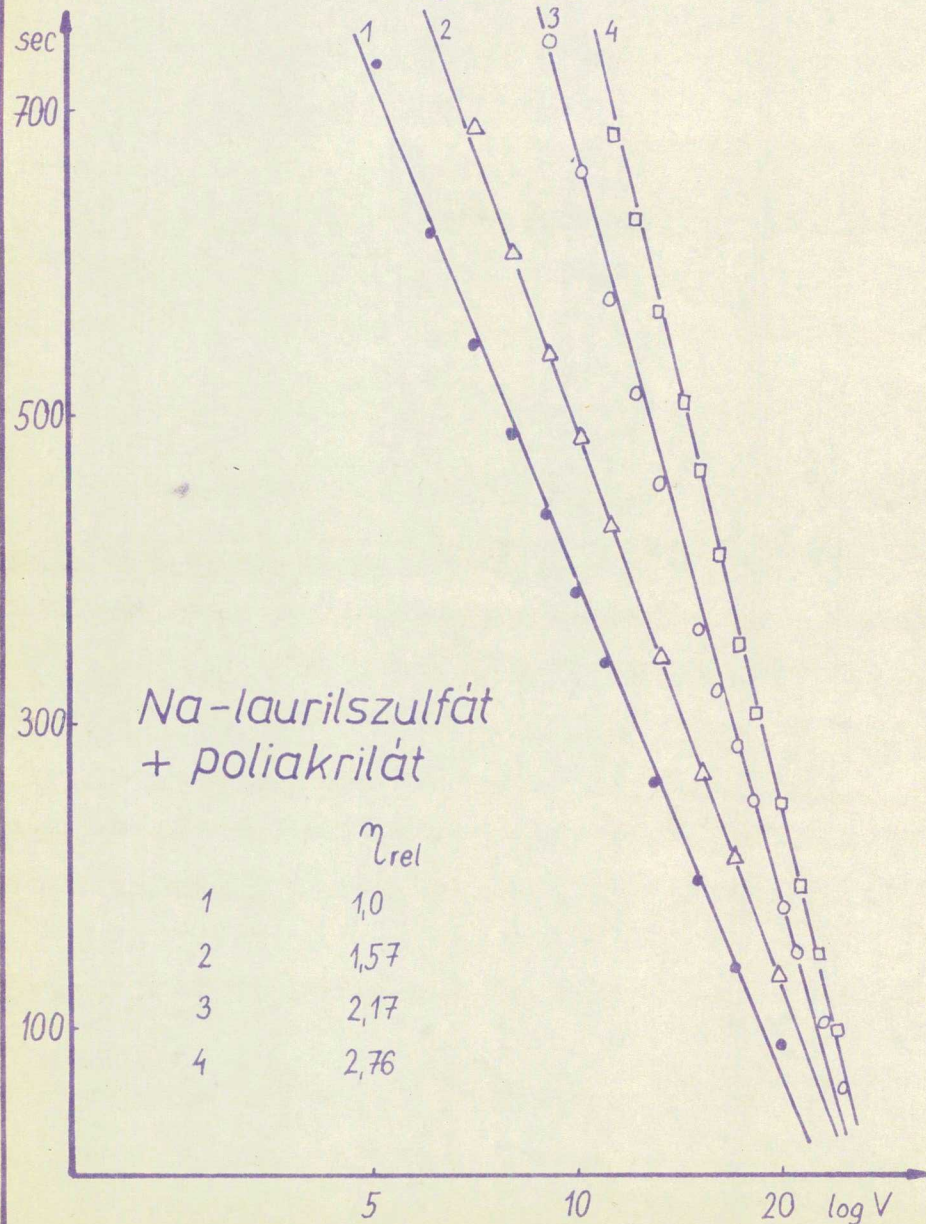
36. ábra



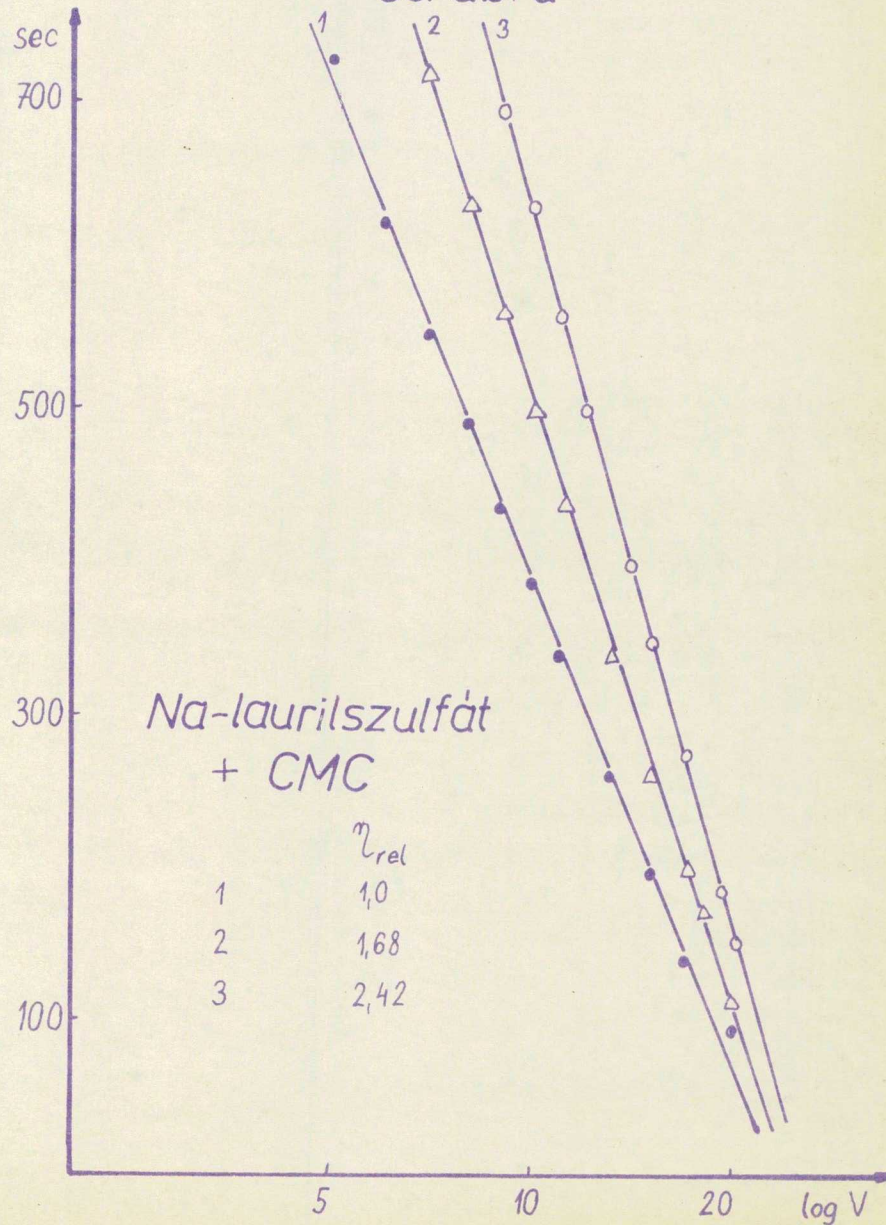
37. ábra



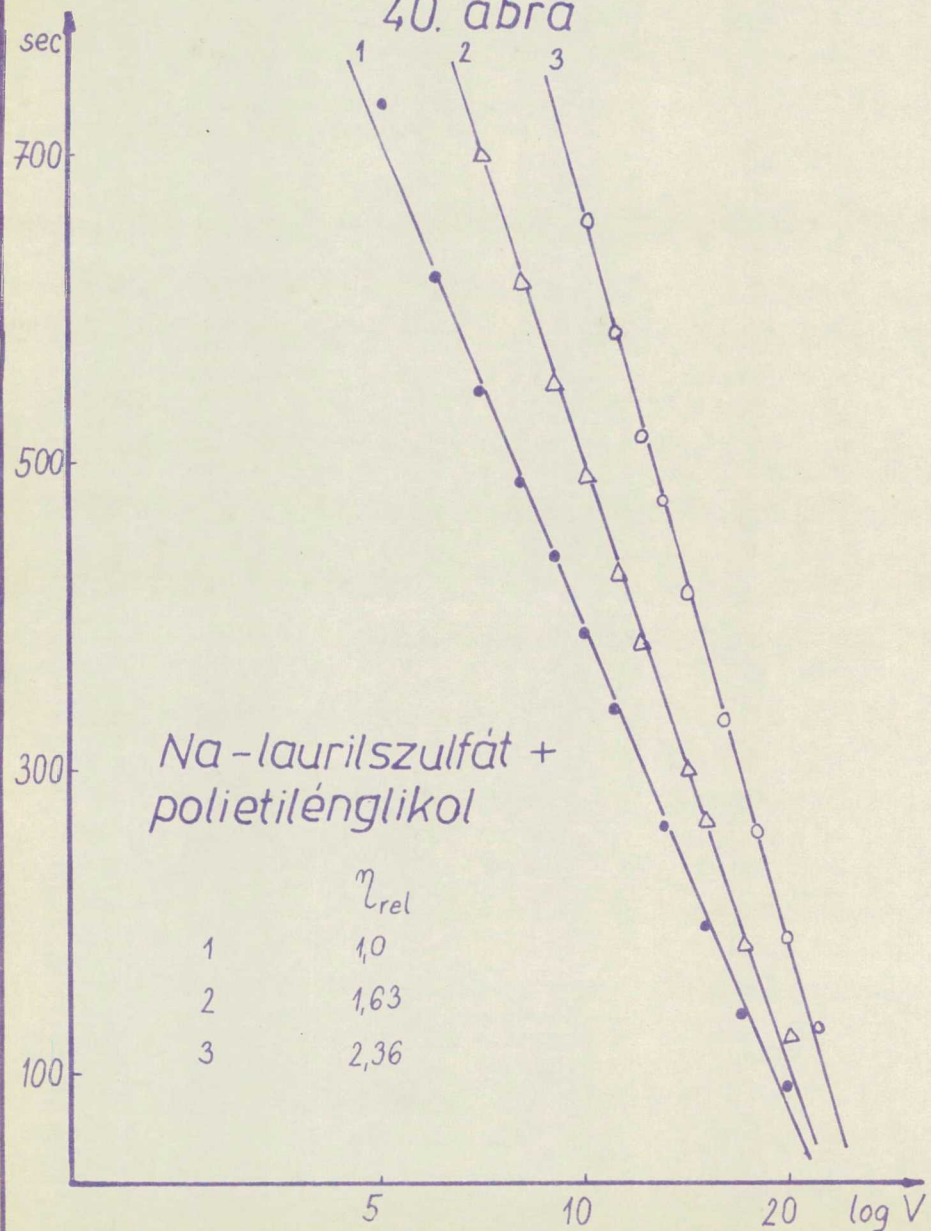
38. ábra



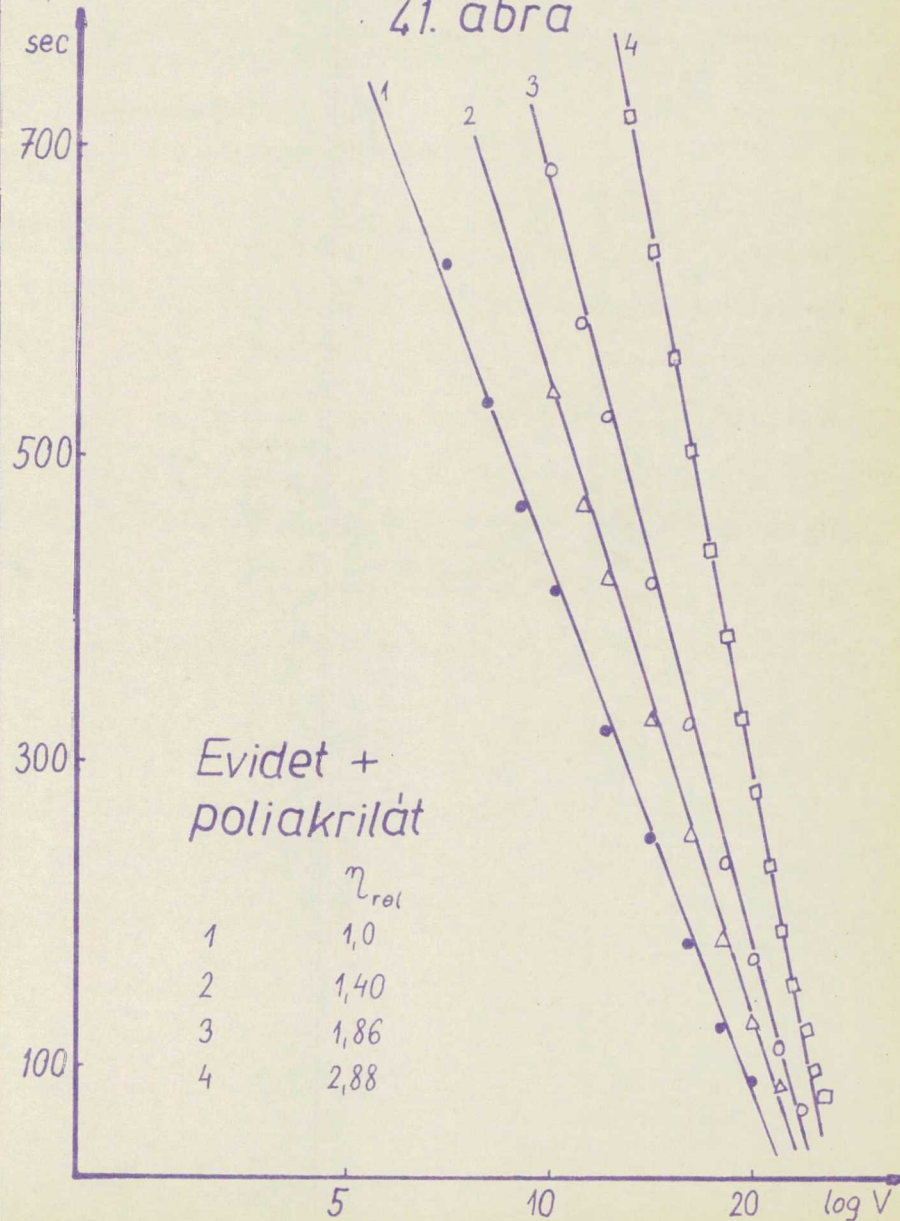
39. ábra



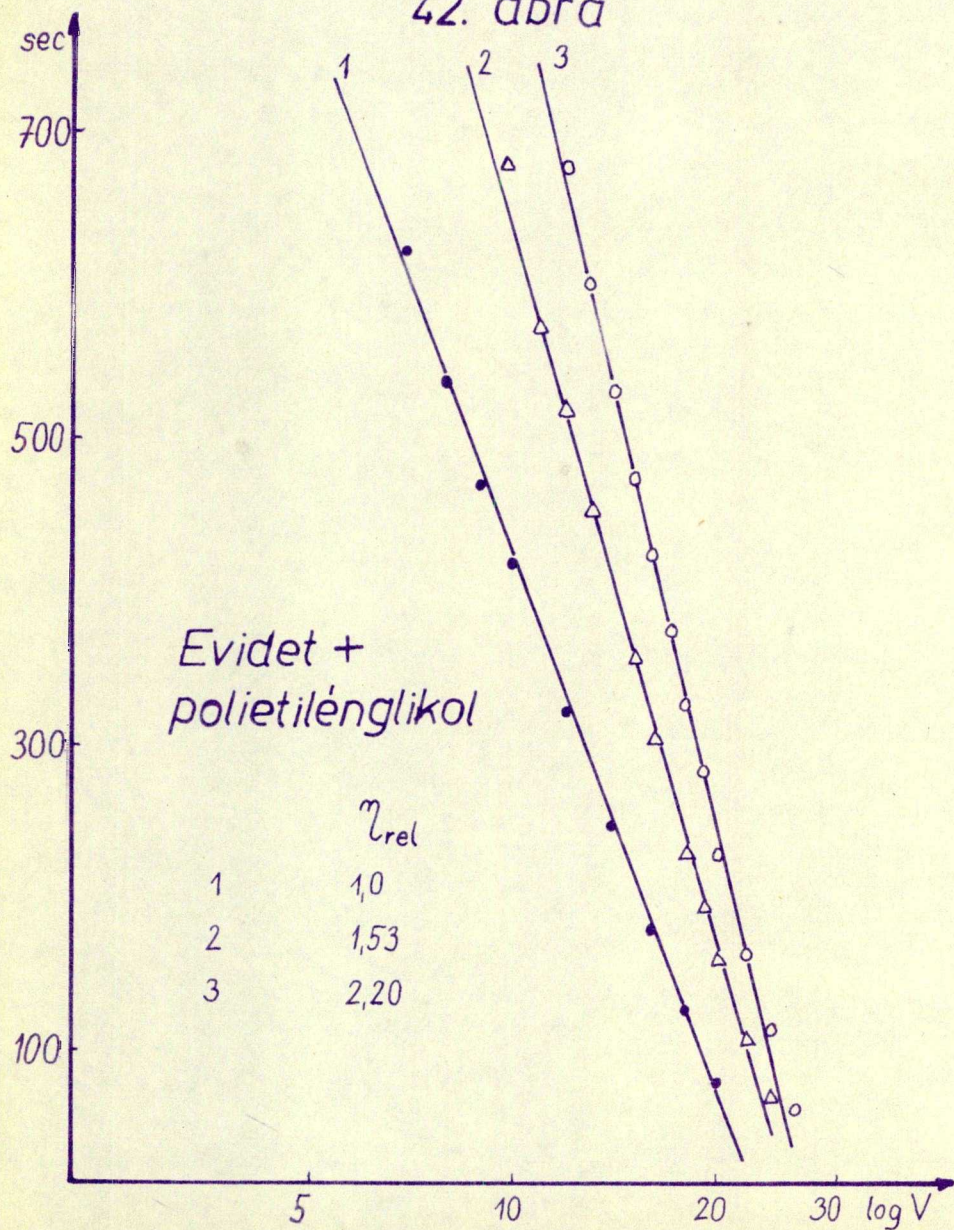
40. ábra



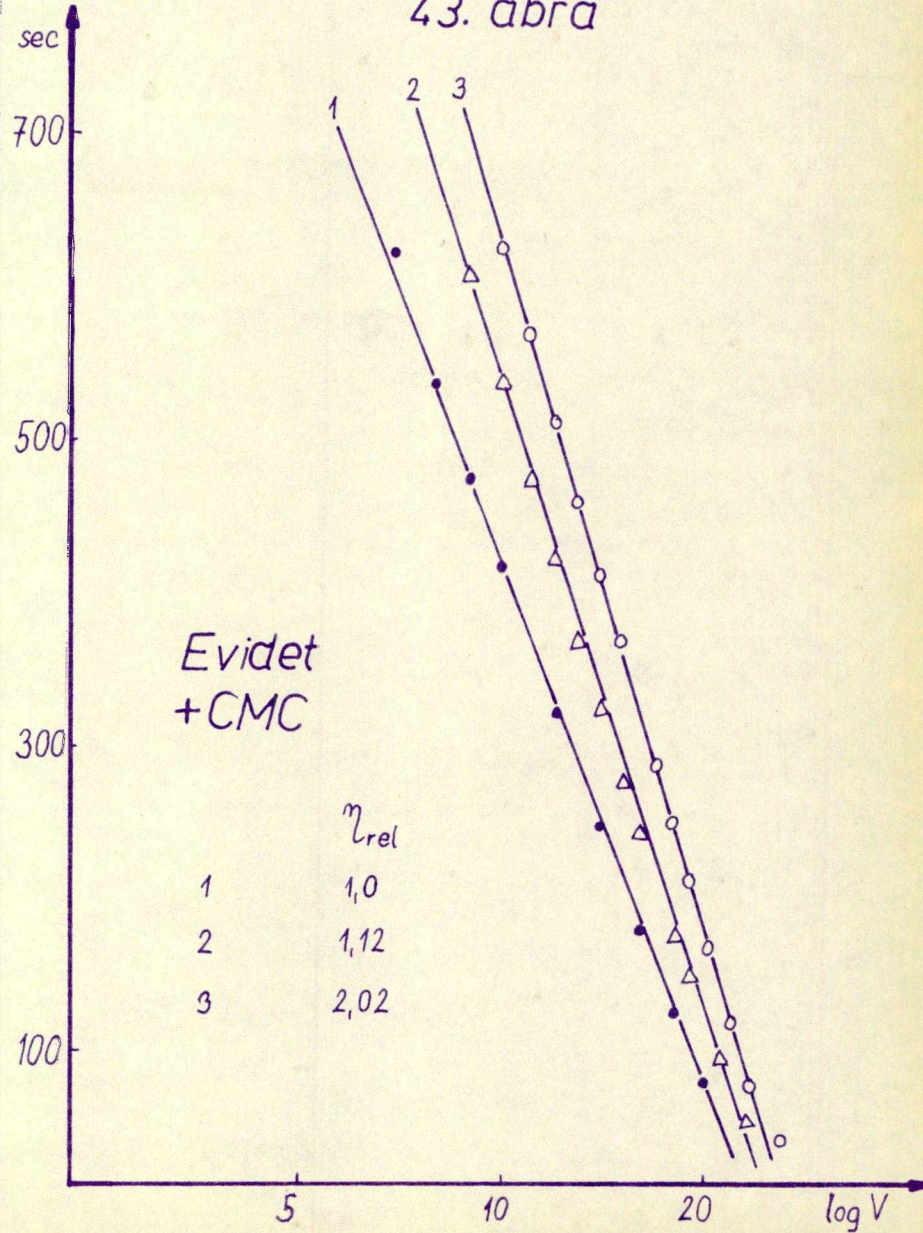
41. ábra



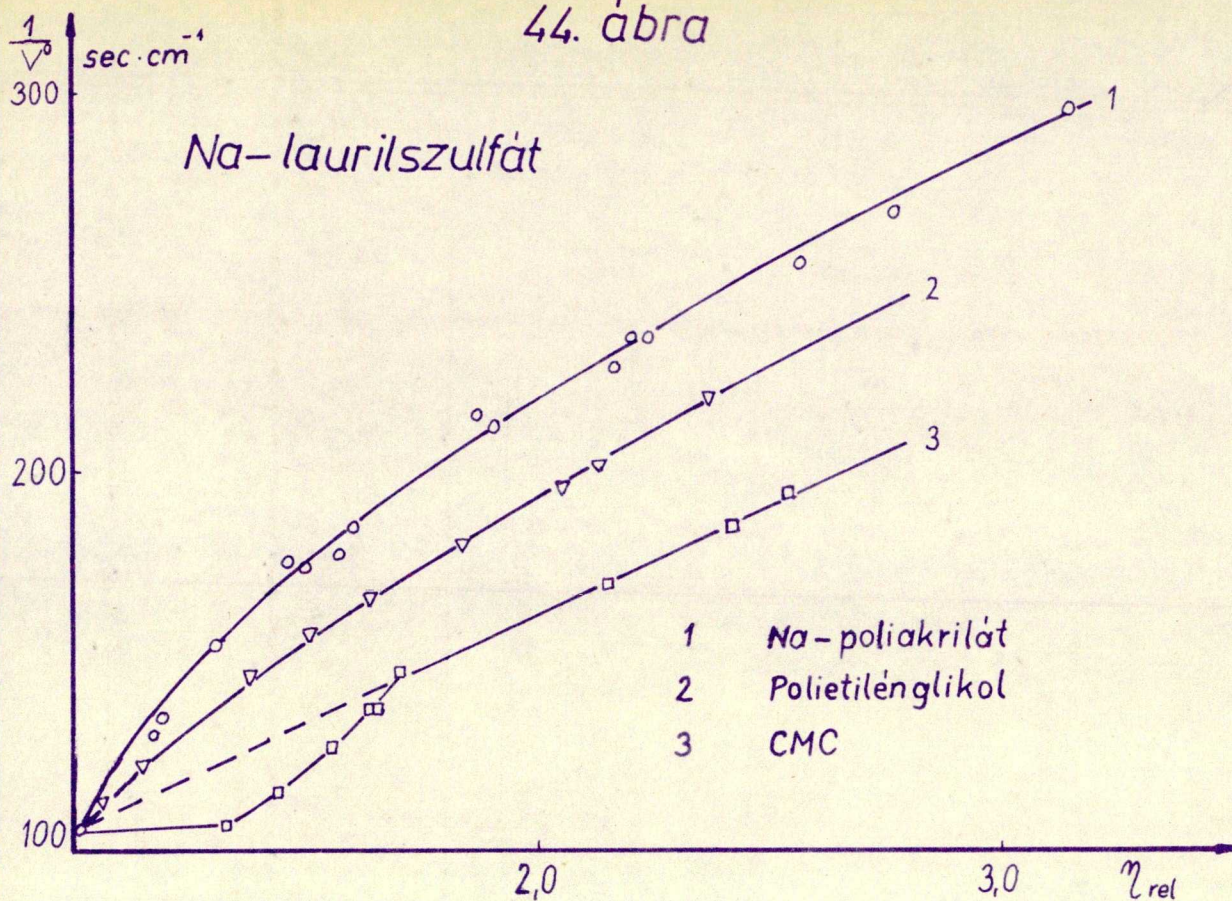
42. ábra



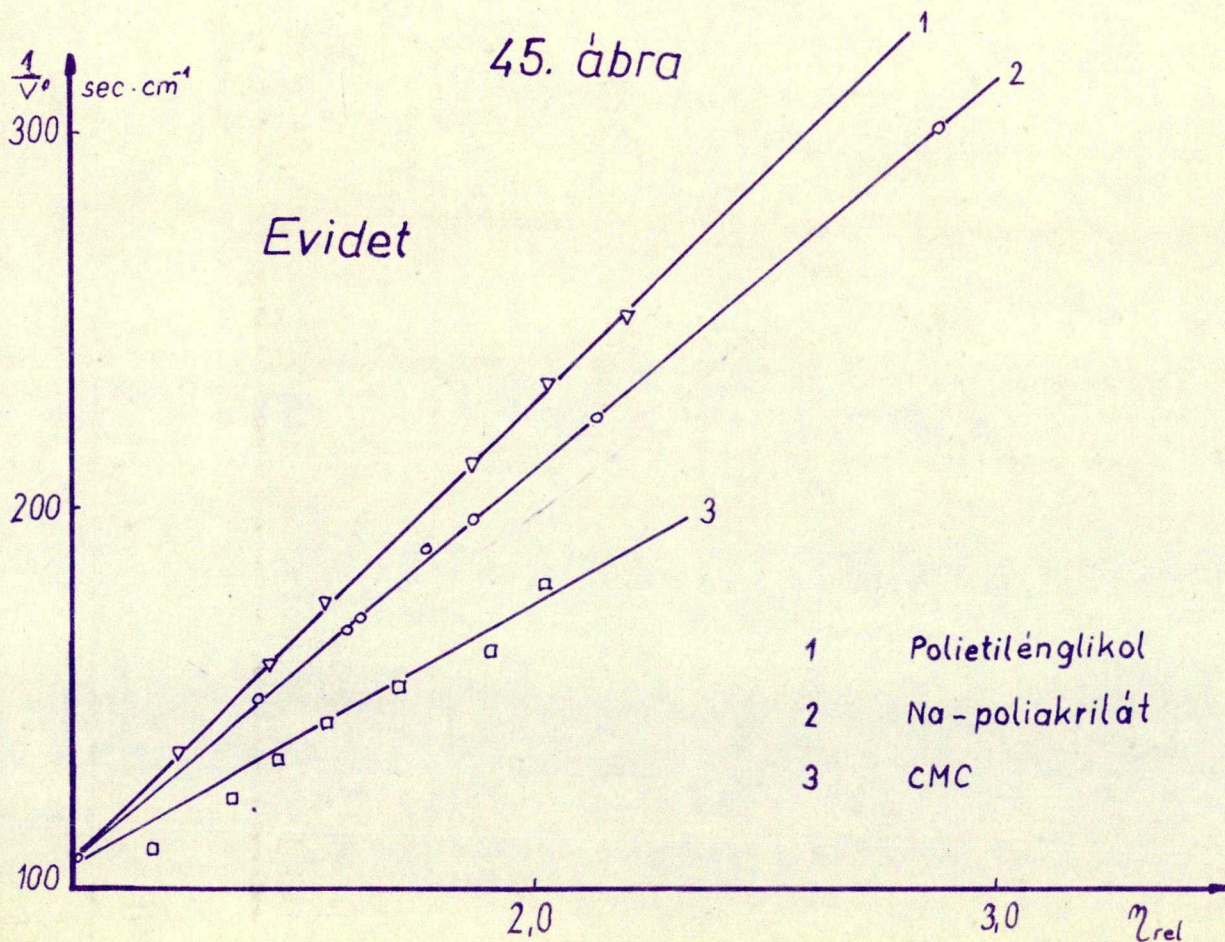
43. ábra



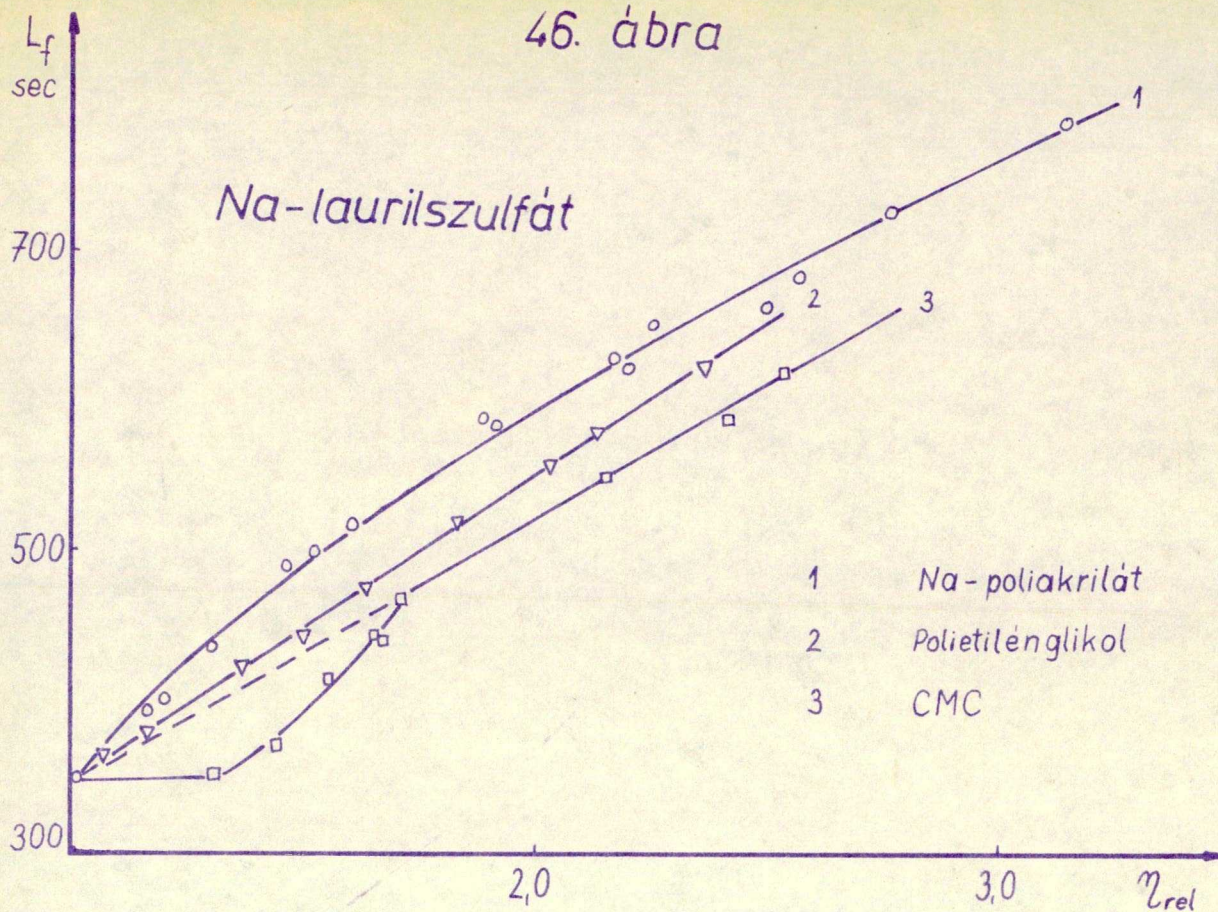
44. ábra



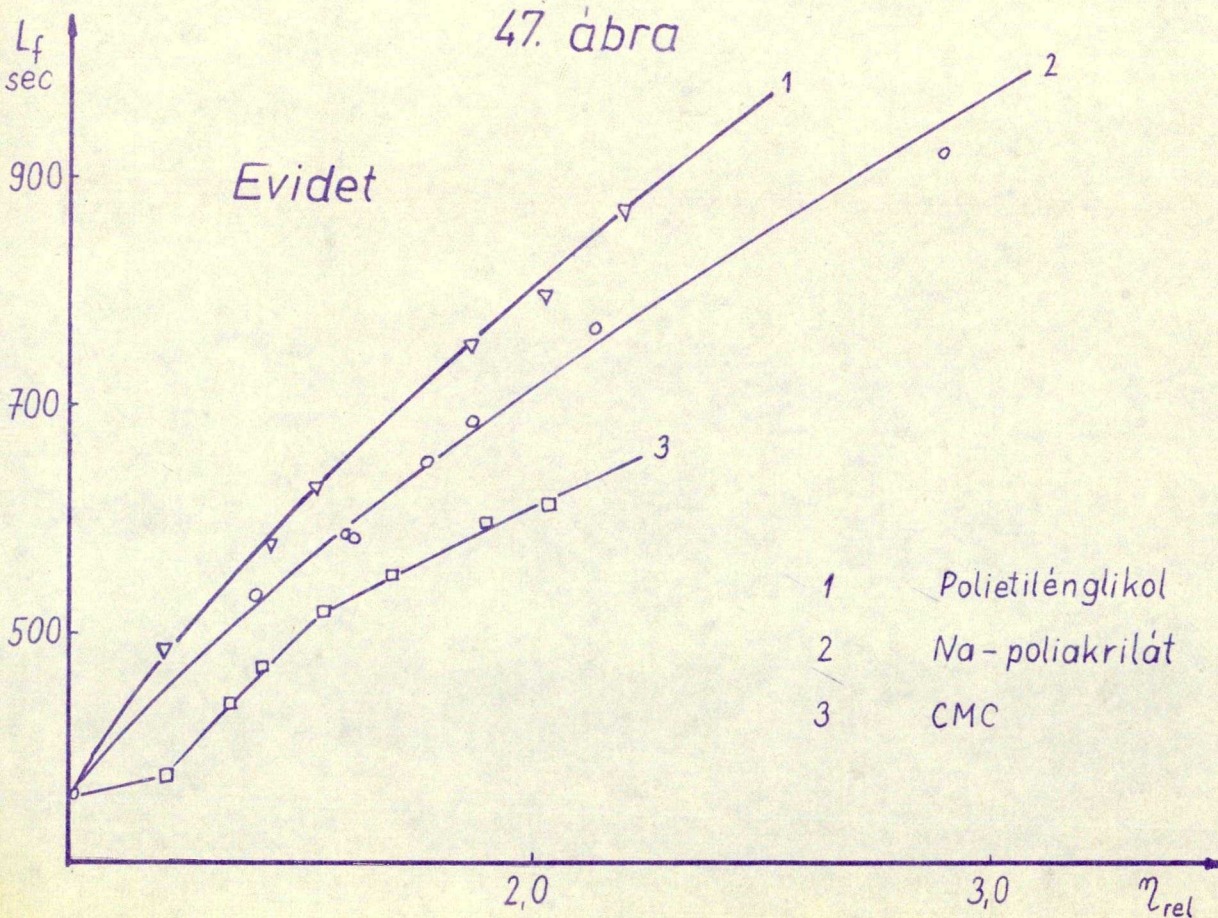
45. ábra



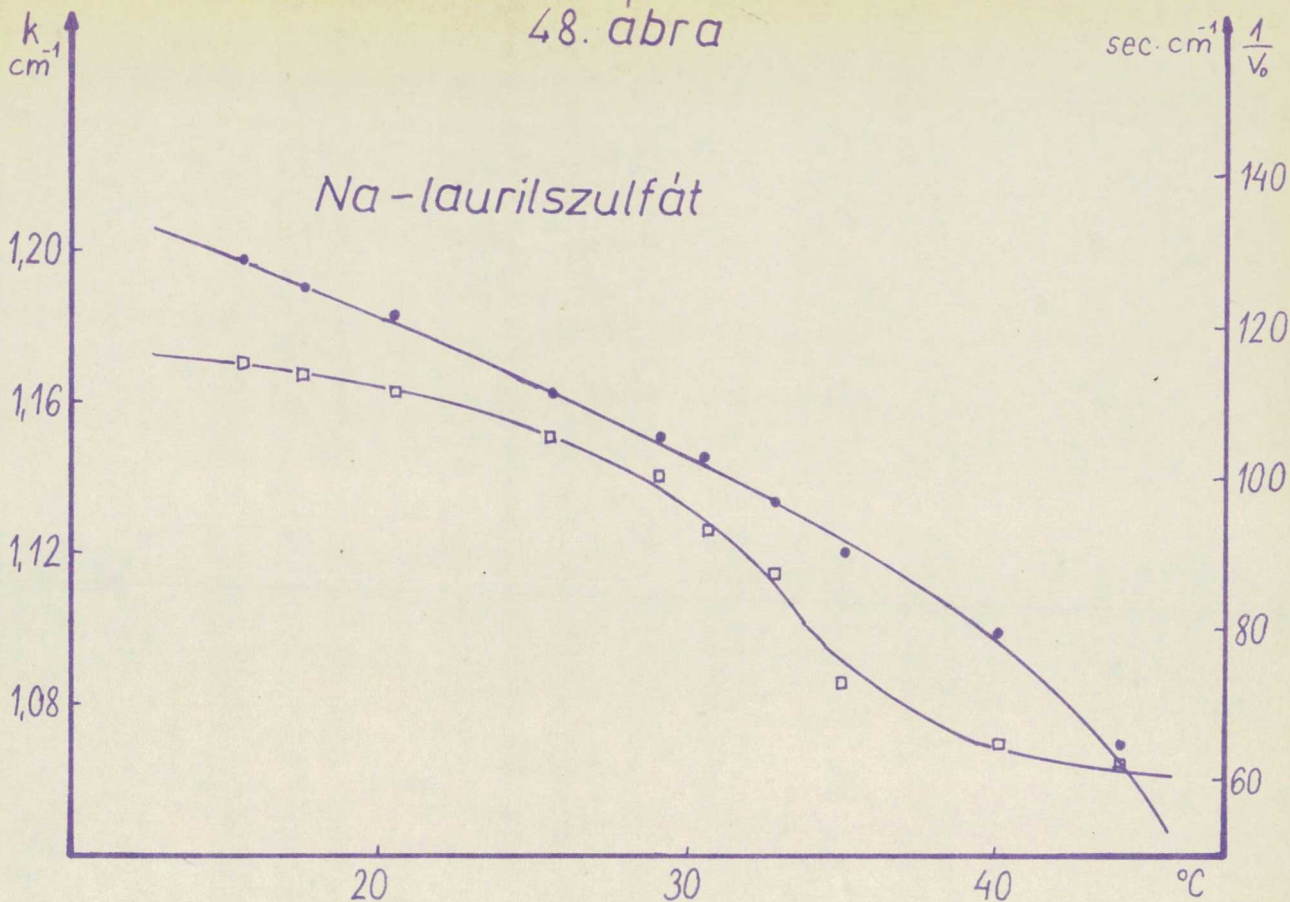
46. ábra



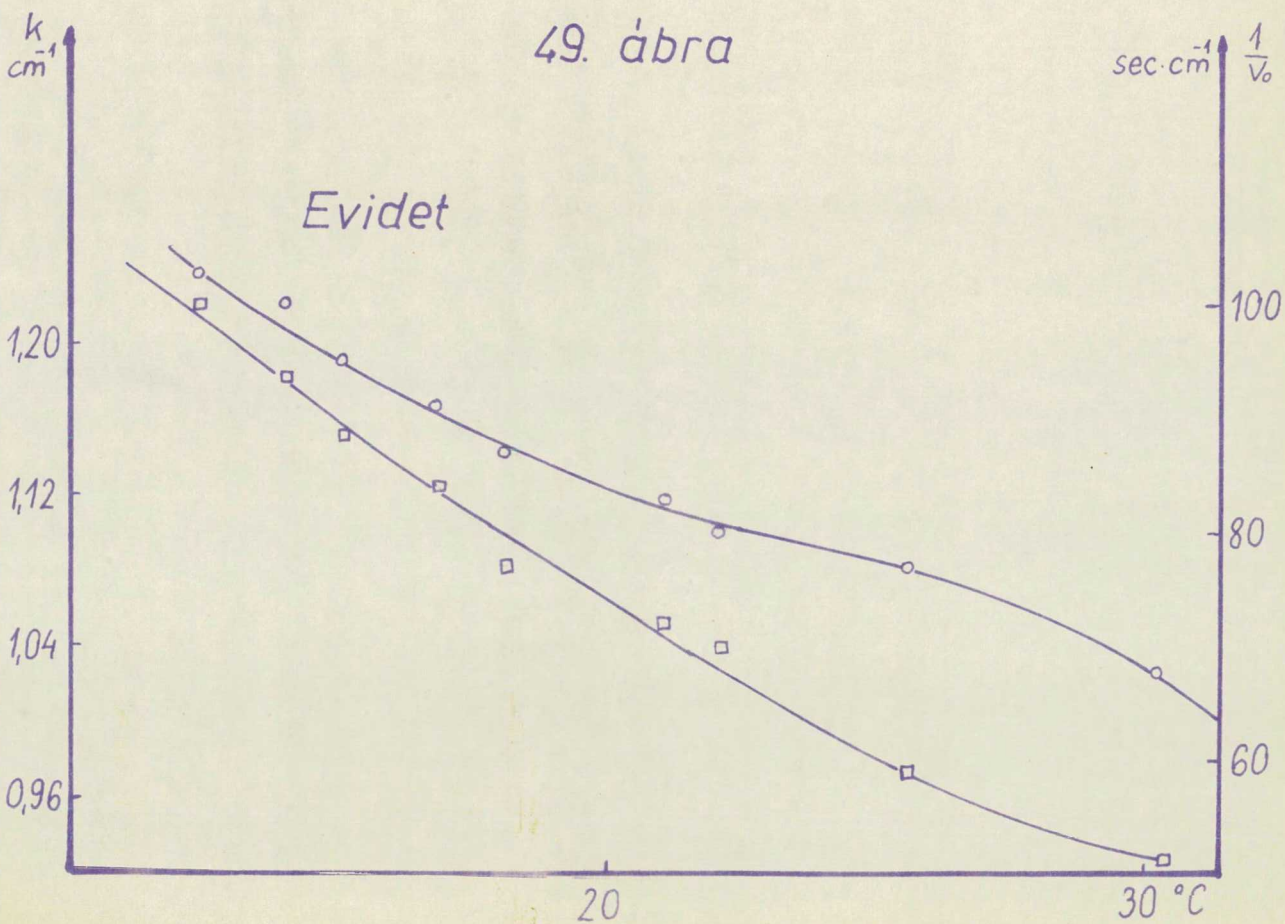
47. ábra

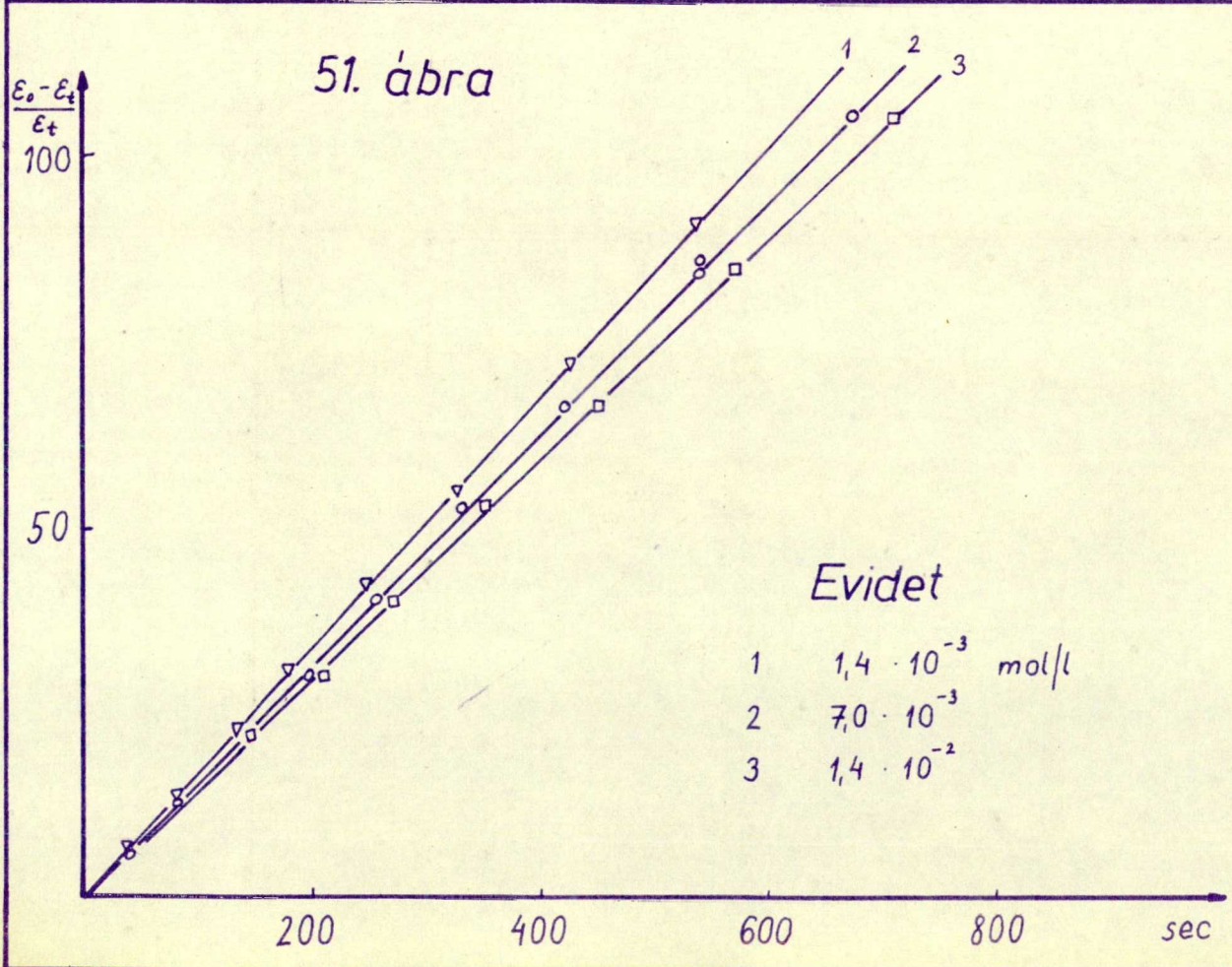
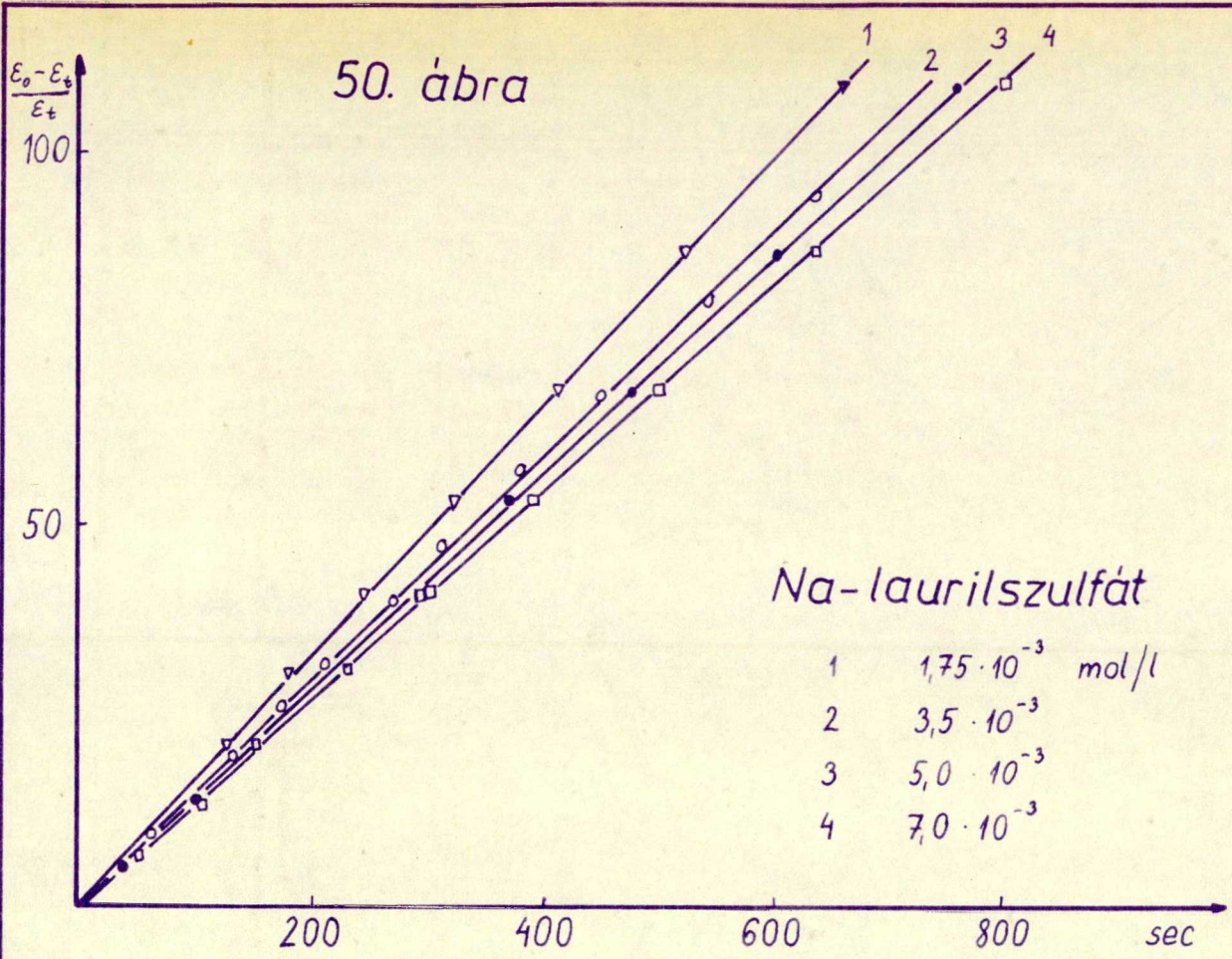


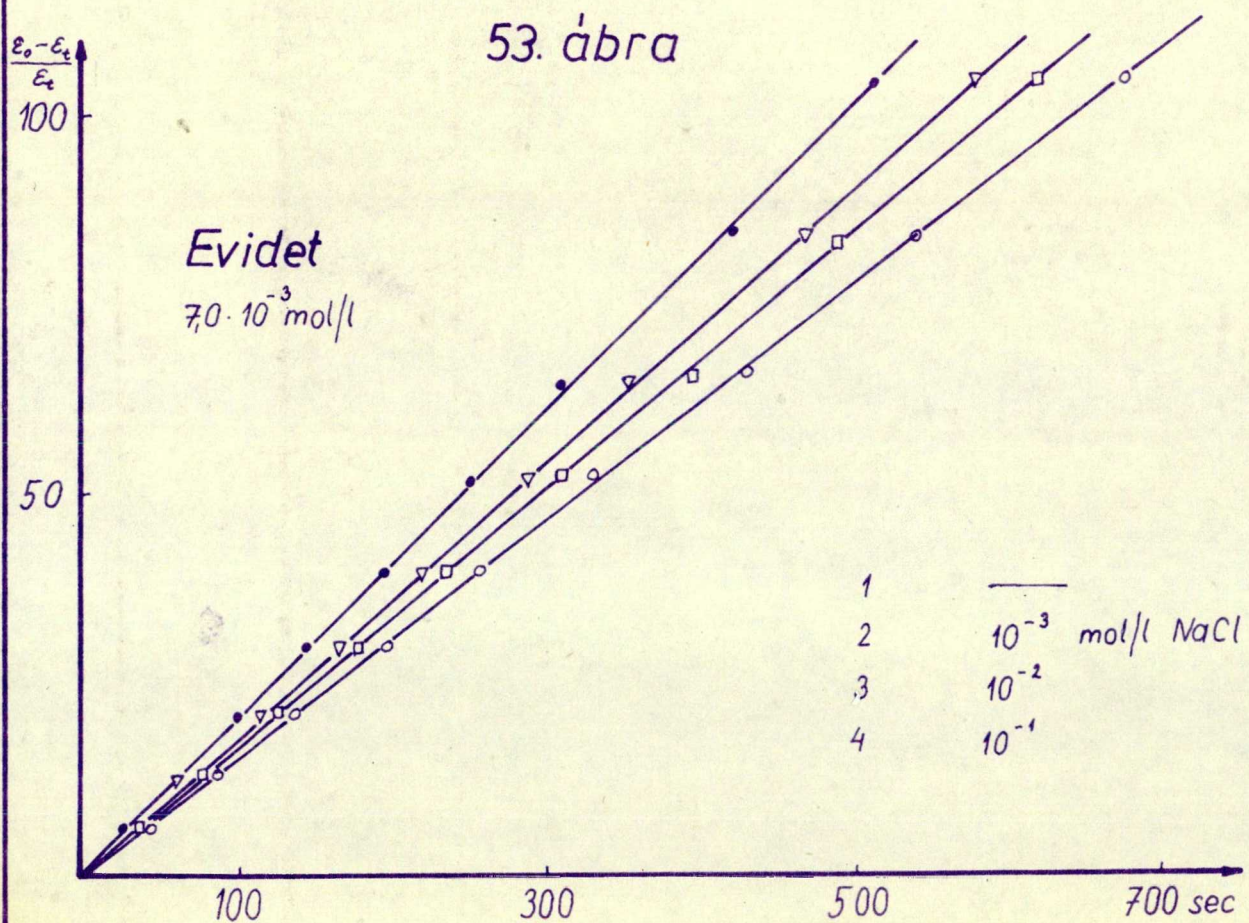
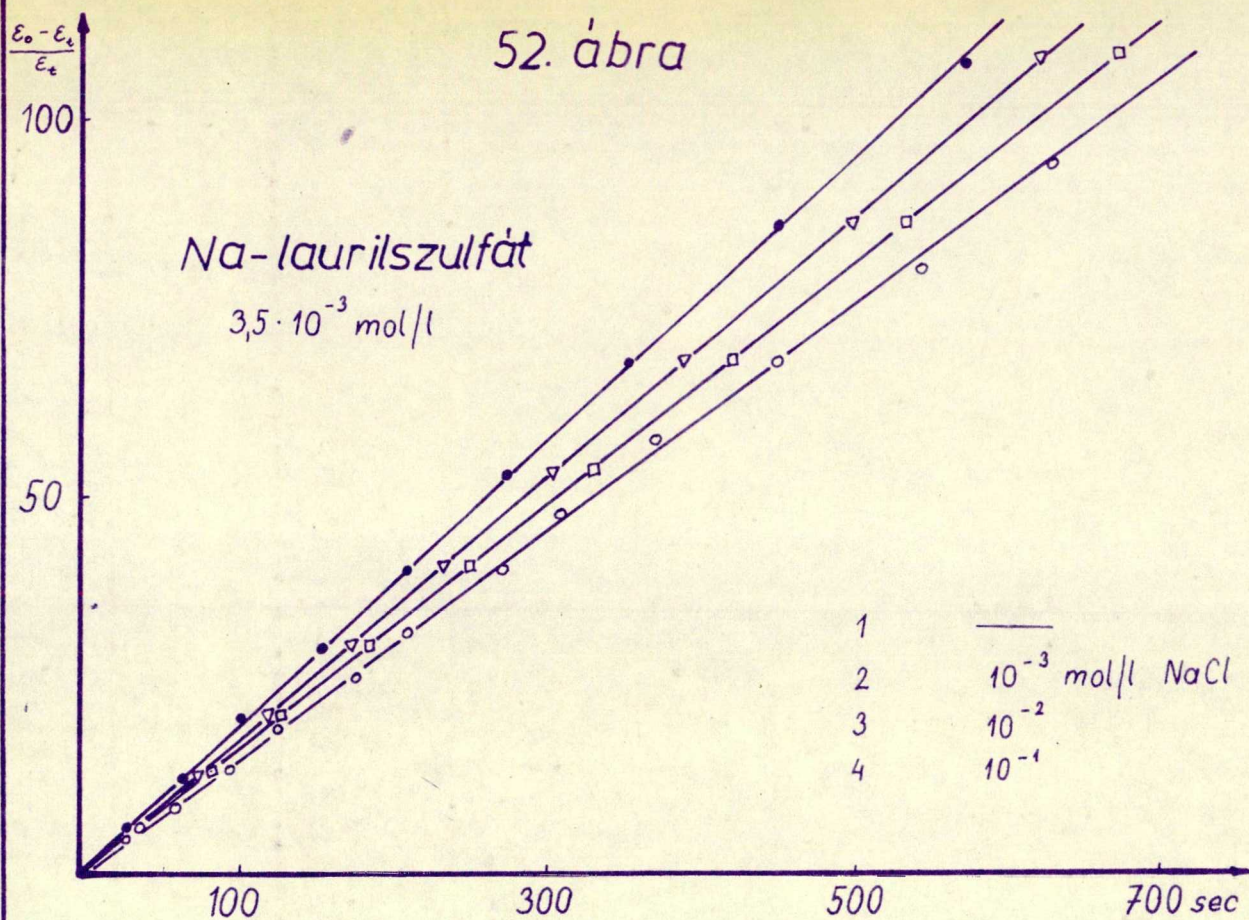
48. ábra

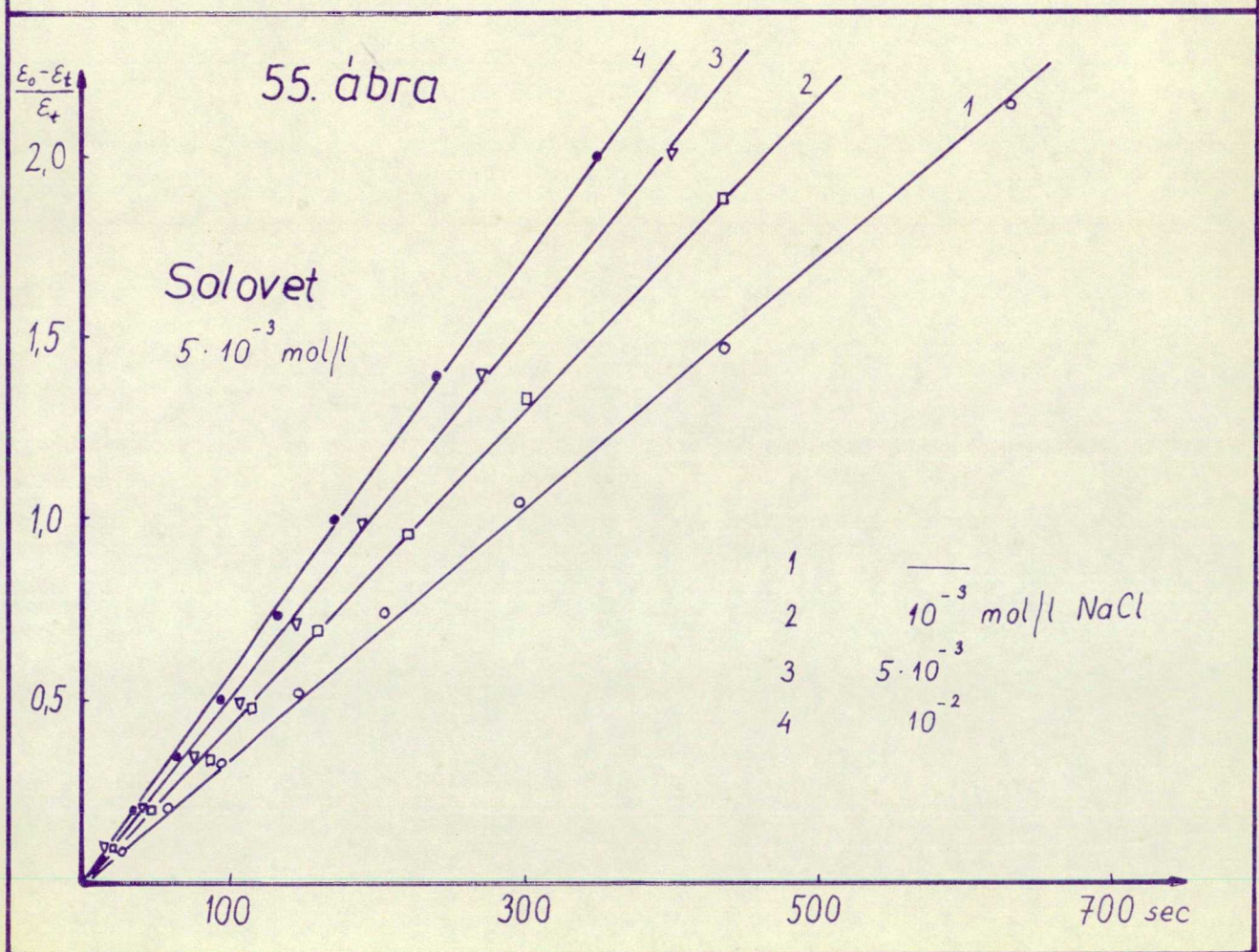
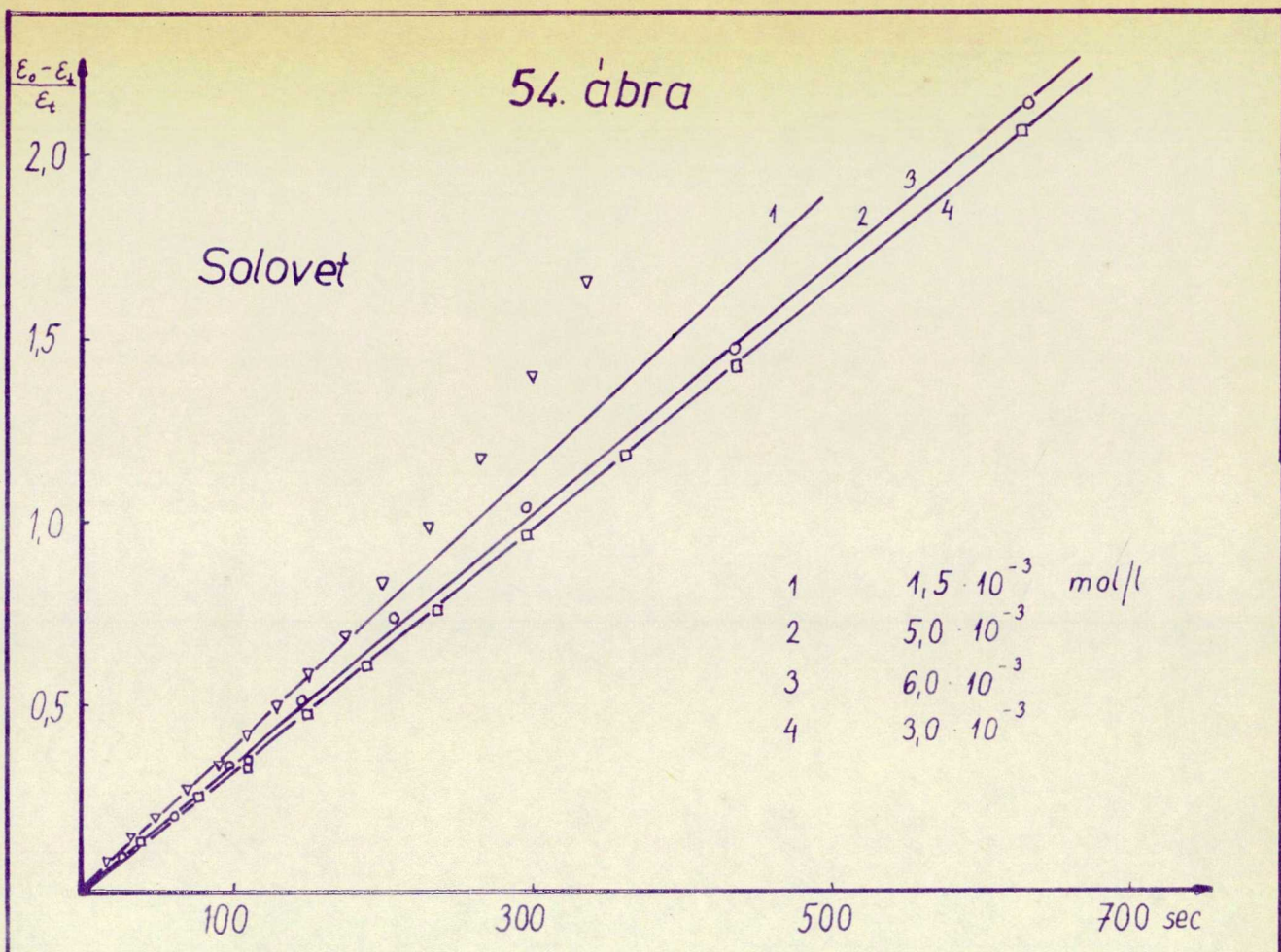


49. ábra









56. ábra

