

УДК 541.18

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ
И ДРУГИХ МИКРООБЪЕКТОВ НА ДАЛЬНИХ РАССТОЯНИЯХ
И ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР**

И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров

Сформулированы общие закономерности процесса возникновения гелеподобных систем в растворах электролитов для частиц различного размера и формы. Сопоставление результатов многих экспериментальных исследований с данными теоретического анализа подтверждает определяющую роль дальнодействующих сил при образовании периодических коллоидных структур (ПКС) и широкое распространение этих структур в природе и технике. Рассмотрены процессы пептизации, тиксотропии и синерезиса, а также явление обратимости при образовании ПКС. Обсуждены методы оценки сил взаимодействия дисперсных частиц на основании данных о реологических свойствах ПКС.

Библиография — 343 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	877
II. Дальнодействующие поверхностные силы	880
III. Фиксация микрообъектов во вторичном потенциальном минимуме и образование локальных периодических коллоидных структур (ПКС)	887
IV. Взаимодействие микрообъектов в «стесненных» условиях и образование ПКС с ограниченным объемом среды	893
V. Обратимость процессов образования ПКС. Пептизация, тиксотропия и синерезис	894
VI. Оценка сил взаимодействия дисперсных частиц на основании данных о реологических свойствах ПКС	898

I. ВВЕДЕНИЕ

Обладая особыми физико-механическими свойствами и характерной способностью к тиксотропным превращениям, пептизации и синерезису, периодические коллоидные структуры (ПКС) — тактоиды, гетерогенные гели и гелеподобные системы — давно обратили на себя пристальное внимание исследователей¹⁻⁹. Исходя из рассмотрения экспериментальных и теоретических данных, было установлено, что свойства дисперсных структур в значительной степени определяются взаимным расположением и ориентацией дисперсных частиц, а также толщиной разделяющих их жидких прослоек⁵⁻²⁰. Так, при больших (по сравнению с размерами атомов) квазиравновесных расстояниях между частицами дисперсные структуры являются тиксотропными и обычно малопрочными ПКС. Однако если слипание частиц происходит при сохранении между ними очень тонких жидких прослоек или сопровождается появлением непосредственных контактов, то образуются достаточно прочные системы, у которых практически отсутствуют тиксотропные свойства, слабо выражены синерезис и способность к пептизации. Подобные закономерности отмечены, например, для осадков, возникающих при коагуляции металлических золей²¹⁻²³, для некоторых электрофоретических покрытий²⁴ и т. д.

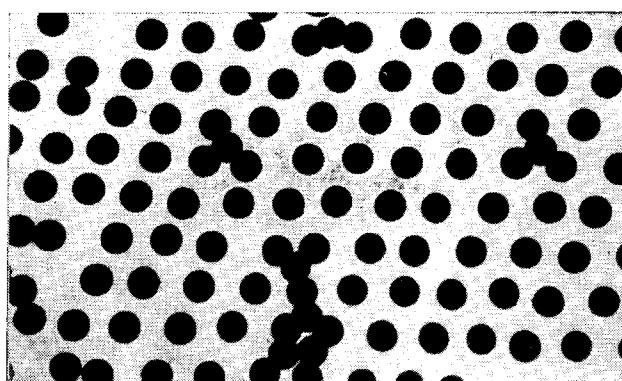


Рис. 1а

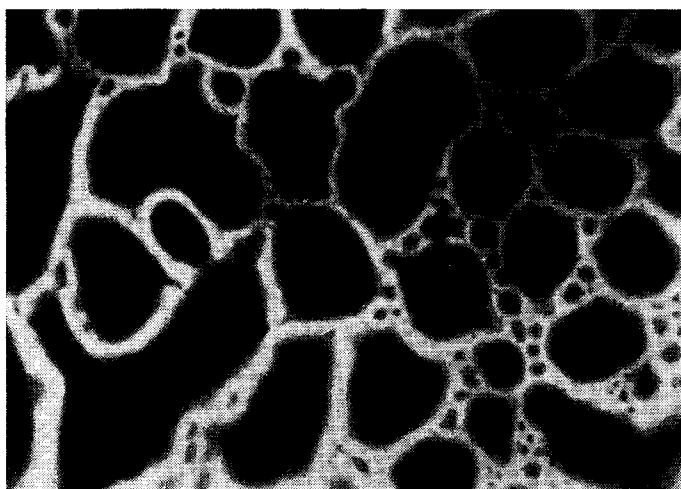


Рис. 1б

По классификации Ребиндера, тиксотропные ПКС представляют обратимые коагуляционные структуры, в то время как непосредственное слипание частиц и дальнейшее их срастание приводит к образованию необратимых конденсационно-кристаллизационных структур^{14, 25-27}. Вместе с тем следует подчеркнуть, что понятие о периодических коллоидных структурах является более широким по сравнению с понятием о коагуляционных структурах, и не все ПКС (например, равновесные дисперсии набухших латексных частиц, мицеллярные структуры и др.) можно отнести к коагуляционным, термодинамически неравновесным системам. Распространенность ПКС в природе и промышленности и их важная роль в различных природных и производственных процессах подтверждается результатами оптических, рентгеноструктурных, электронно-микроскопических исследований разнообразных дисперсных структур, включая результаты прямых наблюдений упорядоченных латексных дисперсий (рис. 1, 2).

Изучение процессов структурообразования связано с развитием представлений о поверхностных силах, имеющих различную природу и действующих на достаточно больших расстояниях. Современные успехи в

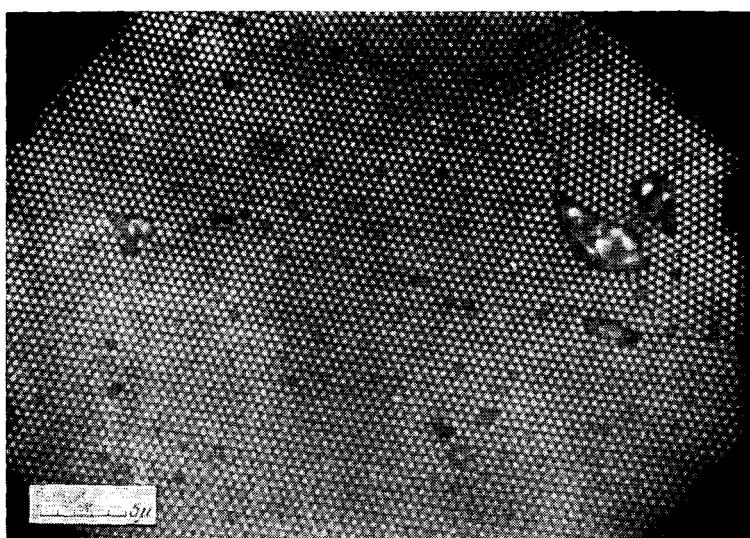
Рис. 1 α

Рис. 1. Электронные микрофотографии периодических коллоидных структур: α — полистиролового латекса с радиусом частиц 950 Å; β — частиц эпоксидной смолы и γ — частиц стиролбутадиенового со-полимера с радиусом 1400 Å — видны дефекты решеток и дислокации¹¹

области теории поверхностных явлений, а также исследования коагуляции (флокуляции), желатинирования, свойств гелей и гелеподобных систем указывают на широкую распространенность процессов дальней агрегации, в которых отчетливо проявляются особенности природы и за-

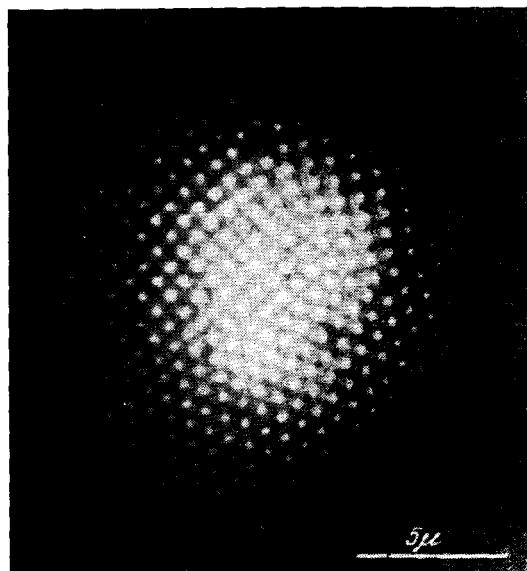


Рис. 2. Микрофотография полистиролового латекса с радиусом частиц 1700 Å при концентрации твердой фазы 8 об. % — отчетливо проявляются области существования гексагональной и кубической решеток¹¹

кономерностей взаимодействия микрообъектов. Механизм этих процессов заключается в том, что коллоидные частицы вследствие преобладания на дальнем расстоянии сил притяжения и наличия барьера, препятствующего непосредственному контакту, фиксируются друг относительно друга

при сохранении между ними жидких прослоек. В некоторых же типах ПКС фиксация микрообъектов определяется, наоборот, преобладанием сил отталкивания, вследствие чего в системе возникают стесненные условия.

Представление о решающем влиянии дальнего взаимодействия на образование тиксотропных структур впервые высказано Фрейндлихом²³. В последующем благодаря многим экспериментальным и теоретическим исследованиям оно нашло обстоятельное подтверждение, было расширено и распространено на разнообразные классы коллоидных структур⁵⁻⁷. В данной работе обсуждаются основные результаты указанных исследований, особенно интенсивно проводимых в последнее время.

II. ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ

Как известно, между микрообъектами могут действовать силы притяжения (Ван-дер-Ваальса — Лондона, постоянных электрических и магнитных диполей, индуцированных диполей, обусловленных поляризацией двойных ионных слоев) и силы ионно-электростатического отталкивания.

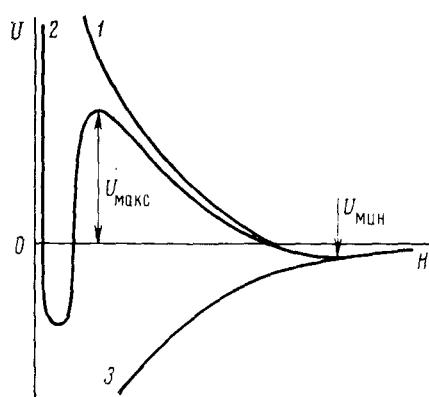


Рис. 3. Различные типы зависимостей энергии взаимодействия дисперсных частиц от расстояния между их поверхностями

но особый характер зависимости расклинивающего давления от толщины пленки, смачивающей поверхность кварца, был объяснен структурной компонентой и трехслойной моделью пленки полярной жидкости (наличием слоя с повышенной энталпийей или так называемого подплавленного слоя)^{33, 34}.

Силы, оказывающие сопротивление прорыву адсорбционных слоев из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полимеров. Взаимодействие поверхностей, стабилизированных адсорбционными слоями (стерический и энтропийный факторы), обсуждается в работах³⁵⁻⁴³.

Необходимо также учитывать: тепловое (броуновское) движение микрообъектов⁴⁴⁻⁴⁹; гравитационные^{50, 51} и центробежные^{52, 53} силы, которые нередко, выступая в качестве эквивалента сил притяжения, способствуют структурообразованию; силы механического сжатия^{29, 54, 55}, гидродинамические⁵⁶⁻⁵⁸ и капиллярные силы⁵⁹⁻⁶², часто оказывающие большое влияние на свойства дисперсных и капиллярно-пористых систем, а также силы инерции, зеркального изображения и др.⁵⁸

Дальнодействующий характер этих сил определяет большую вероятность дальней агрегации, то есть фиксации микрообъектов во вторичном потенциальном минимуме (рис. 3).

В процессах образования ПКС помимо молекулярных и дипольных сил притяжения, а также ионно-электростатических сил отталкивания могут проявляться силы другой природы.

Силы упруго-вязкого сопротивления аномальных жидких слоев оказывают сопротивление как сближению поверхностей, так и их удалению друг от друга и подобно ионным слоям влияют на возникновение вторичного минимума на кривой энергии взаимодействия микрообъектов^{5, 29-32}. Недавно

Межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса — Лондона. Несмотря на существенные недостатки микроскопической теории Лондона — Гамакера⁶³, ее уравнения широко используются и в настоящее время. Для энергии притяжения двух одинаковых сферических частиц радиусом a при расстоянии R между их центрами без учета электромагнитного запаздывания имеем

$$U_m = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right), \quad (1)$$

где A — постоянная Гамакера; при малых значениях $H = R - 2a \ll a$ (H — кратчайшее расстояние между взаимодействующими поверхностями):

$$U_m = -\frac{A}{12} \left(\frac{a}{H} - 2 \ln \frac{a}{H} \right), \quad (2)$$

или в еще более простой форме

$$U_m = -Aa/12H. \quad (2')$$

Соответствующие формулы с учетом электромагнитного запаздывания получены Шенкелем и Китченером⁶⁴, а для двух сфер радиусов a_1 и a_2 — Визе и Хили⁶⁵.

Аналогично при $H \ll a_1, a_2$ ⁶⁶:

$$U_m = -Aa_1a_2/6H(a_1 + a_2). \quad (3)$$

Для двух одинаковых пластин толщиной b и зазором между ними H имеем^{20, 67}

$$U_m = -\frac{A}{12\pi} \left[\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H + 2b)^2} - \frac{2}{(H + b)^2} \right] f(H), \quad (4)$$

где $f(H)$ — функция, учитывающая эффект электромагнитного запаздывания; ее значение при различных величинах H может быть определено из таблиц и графика, приведенных в книге Кройта⁶⁷, а также в монографии³⁶.

В случае $H \ll b$

$$U_m = -\frac{A}{12\pi H^2}. \quad (5)$$

Все эти формулы справедливы в предположении, что взаимодействующие тела находятся в вакууме. Учет влияния жидких прослоек обычно сводится к нахождению эффективного значения гамакеровской постоянной; при этом часто применяют простое соотношение^{58, 63}:

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2, \quad (6)$$

где A_{11} и A_{22} — постоянные для частиц и среды в вакууме. Формула (6) не является, однако, строгой⁶⁸, в случае близости значений A_{11} и A_{22} расчет приводит к значительным ошибкам.

Основные недостатки микроскопической теории: 1) постулируется применимость закона взаимодействия частиц газа для конденсированных тел, 2) предполагается полная аддитивность электронных взаимодействий и 3) на малых расстояниях между телами суммирование этих взаимодействий заменяется интегрированием по объему. Этих недостатков

лишена макроскопическая теория молекулярного взаимодействия конденсированных тел Лифшица⁶⁹, основанная на рассмотрении флуктуаций электромагнитного поля. Дзялошинским, Лифшицем и Питаевским^{70, 71} учтено влияние дисперсионной среды.

Согласно макроскопической теории, решения задачи о взаимодействии тел через жидкую прослойку принимают простой вид для больших и малых по сравнению с величиной $\lambda_0/2\pi$ расстояний H (λ_0 — основная длина в спектре поглощения или лондоновская длина волны). Для силы взаимодействия двух плоскопараллельных пластин 1 и 2 через слой жидкости 3 при больших значениях $H \gg \lambda_0/2\pi$ получено выражение (для диэлектриков $\lambda_0/2\pi \approx 20-30 \text{ нм}$):

$$P_m = \frac{3\hbar c}{16\pi^2 H^4 \sqrt{\epsilon_{30}}} \int_1^{\infty} \left[\frac{(s_{10} - p)(s_{20} - p)}{(s_{10} + p)(s_{20} + p)} + \frac{(s_{10} - \alpha p)(s_{20} - \beta p)}{(s_{10} + \alpha p)(s_{20} + \beta p)} \right] \frac{dp}{p^2}, \quad (7)$$

где $s_{10} = (p^2 - 1 + \alpha)^{\frac{1}{2}}$; $s_{20} = (p^2 - 1 + \beta)^{\frac{1}{2}}$; $\alpha = \epsilon_{10}/\epsilon_{30}$, $\beta = \epsilon_{20}/\epsilon_{30}$ (ϵ_{10} , ϵ_{20} и ϵ_{30} — статистические диэлектрические проницаемости пластин и жидкого слоя); \hbar — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$); c — скорость света; p — параметр, по которому проводится интегрирование.

Расчеты по уравнению (7) можно выполнять графическим методом. Точность расчетов во многих случаях определяется прежде всего соответствующим выбором значений статистических диэлектрических проницаемостей.

Для двух одинаковых пластин $\epsilon_{10} = \epsilon_{20}$ и уравнение (7) упрощается:

$$P_m = \frac{\hbar c \pi^2}{240 H^4 \sqrt{\epsilon_{30}}} \left[\frac{\epsilon_{10} - \epsilon_{30}}{\epsilon_{10} + \epsilon_{30}} \varphi \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}} \right) \right]. \quad (8)$$

Функция $\varphi(\epsilon_{10}/\epsilon_{30})$ табулирована Лифшицем⁶⁹, а расчет при $\epsilon_{10} \neq \epsilon_{20}$ проведен Деверо и Дебройном⁷². Для двух металлических пластин в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_{30} функция $\varphi(\infty) = 1$, так как $\epsilon_{10} = \epsilon_{20} = \infty$. Тогда

$$P_m = \frac{\hbar c \pi^2}{240 H^4 \sqrt{\epsilon_{30}}}. \quad (9)$$

Такое же уравнение получил Казимир^{73, 74} исходя из микроскопической теории, при $\epsilon_{30} = 1$.

Интегрирование уравнения (8) приводит к выражению для энергии притяжения двух пластин на 1 см^2 :

$$U_m = -\frac{\hbar c \pi^2}{720 H^3} \left(\frac{\epsilon_{30} - 1}{\epsilon_{30} + 1} \right) \varphi(\epsilon_{30}), \quad (10)$$

или

$$U_m = -\frac{K}{H^3}, \quad (11)$$

где K — константа молекулярных сил притяжения для дальних расстояний.

Используя переход Дерягина⁷⁵, из выражения (11) можно получить формулу для энергии притяжения двух сфер:

$$U_m = -\frac{\pi K a}{2H^2}. \quad (12)$$

Для двух пластин при $H \ll \lambda_0/2\pi$

$$P_m = \frac{\hbar}{16\pi^2 H^3} \int_0^\infty \int_0^\infty x^2 \left[\frac{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)}{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)} \exp x - 1 \right] dx d\xi. \quad (13)$$

Пренебрегая единицей по сравнению с членом, содержащим $\exp x$, и интегрируя по x , имеем

$$P_m = \frac{\hbar}{8\pi^2 H^3} \int_0^\infty \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} d\xi, \quad (14)$$

где ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 — диэлектрические проницаемости как функции мнимой частоты $i\xi$. Из приведенного уравнения следует, что знак силы молекулярного взаимодействия определяется значениями ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 . Необходимо принять, что при сближении взаимодействующих поверхностей вследствие различного изменения комплексной диэлектрической проницаемости в тонких слоях может наступить инверсия знака величины P_m .

Микро- и макроскопическая теории молекулярных сил дают для притяжения тел в вакууме одинаковые зависимости от расстояния, отличаясь лишь величиной констант. Экспериментальные характеристики лучше согласуются с расчетами по макроскопической теории⁷⁶⁻⁸¹.

Дальнодействующая природа молекулярных сил в конденсированных системах подтверждена непосредственными измерениями Абрикосовой и Дерягина⁷⁶⁻⁸¹, а также других исследователей⁸². В последнее время выполнено много важных работ по дальнейшему развитию макроскопической теории, усовершенствованию микроскопической теории и разработке методов расчета констант межмолекулярного притяжения. Это вызвано тем, что корректные расчеты сил взаимодействия через жидкие слои отличаются большой сложностью, и проведены на основе теории Лифшица для простейшего случая бесконечно протяженных пластин, разделенных плоской щелью, размер которой должен отвечать предельным условиям ($H \gg \lambda_0/2\pi$ или $H \ll \lambda_0/2\pi$).

Ван Кампеном с сотр.⁸³⁻⁸⁵ предложен более простой метод расчета молекулярных сил, эквивалентный по своему подходу методу Лифшица; в нем рассматривается взаимодействие гармонических осцилляторов, расположенных на границе фаз. Используя этот метод, Митчелл и Нинхэм⁸⁶ получили следующее выражение для энергии притяжения двух одинаковых сфер в жидкой среде (при $H \ll a$):

$$U_m = -\frac{1}{12} \left(A_1 \frac{a}{H} - 2A_2 \ln \frac{a}{H} \right), \quad (15)$$

где A_1 и A_2 — константы.

При $A_1 = A_2$ это уравнение превращается в уравнение Гамакера (2) (если частицы и дисперсионная среда имеют близкие спектральные характеристики, например, для частиц кварца и слюды в воде). В случае дисперсий полупроводников и особенно металлов в жидких диэлектриках значения A_1 и A_2 должны существенно различаться, вследствие чего уравнения (1) и (2) не могут быть применимы. Муллер и Чураев⁸⁷ провели расчеты величины U_m для частиц гидроазотом металлов на основании макроскопической теории с использованием спектральных характеристик воды и металлов. Чураев⁸⁸⁻⁹⁰ вычислил значения молекулярной составляющей расклинивающего давления по теории Лифшица для толстых и тонких смачивающих пленок неполярных жидкостей. Недавно он

на основе ряда упрощающих предположений получил уравнение зависимости молекулярных сил от расстояния во всем интервале толщин пленок, а также рассчитал силы дисперсионного взаимодействия в переходной области⁹¹. При этом получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

В ряде интересных работ указывается на хорошее согласие между вычисленными на основе теории Лифшица и экспериментально найденными значениями констант молекулярных сил^{69-81, 92-98}. Чураев⁹⁹ исходя из анализа уравнений макроскопической теории показал, что значения констант Гамакера для взаимодействия через прослойку жидкости нельзя получить суммированием констант для взаимодействия в вакууме. Для сил притяжения одинаковых тел через жидкий слой результаты расчетов по обеим теориям обнаруживают большие расхождения.

Ренне и Ниибер¹⁰⁰ вывели, с учетом парных и тройных корреляций, простые приближенные формулы для моделей атом — стенка и двух плоскопараллельных пластиин. Решению задачи о молекулярном взаимодействии коллоидных частиц в жидкой дисперсионной среде посвящены работы Русанова с сотр.¹⁰¹⁻¹⁰⁴, а также других исследователей¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. В работе¹⁰⁸ на основании теории Лифшица дано решение задачи о взаимодействии соосных цилиндрических и концентрических сферических поверхностей. Вопросам экранировки ван-дер-ваальсовых сил в растворах электролитов посвящены исследования¹⁰⁹⁻¹¹¹. Влияние молекулярного конденсатора (штерновского слоя) на суммарные силы взаимодействия коллоидных частиц и на устойчивость золей рассмотрено Мартыновым и Муллером¹¹²⁻¹¹³.

Силы взаимодействия коллоидных частиц, обладающих постоянными электрическими дипольными моментами. Исследования коллоидных растворов в поле прямоугольных импульсов (*P*-поле) и во вращающемся электрическом поле (*B*-поле) показали, что во многих случаях коллоидная частица является постоянным электрическим диполем¹¹⁴⁻¹¹⁹, обусловленным спонтанной униполярной ориентацией полярных молекул (ионов), адсорбированных на поверхности частицы^{114, 115}. Измерение времени релаксации для ориентации частицы в *P*-поле и определение угла отставания оси дихроизма частицы от напряженности *B*-поля позволяют вычислить величину

ТАБЛИЦА I

Молекулярный дипольный момент (μ_p^0) жидкой среды и удельный (на 1 см²) дипольный момент (μ_p^s) алмаза, ед. СГСЕ

Дисперсионная среда	$\mu_p^0 \cdot 10^{18}$	$\mu_p^s \cdot 10^4$	Дисперсионная среда	$\mu_p^0 \cdot 10^{18}$	$\mu_p^s \cdot 10^4$
Вода	1,85	1,7	Этилацетат	1,88	0,10
Метиловый спирт	1,64	1,1	Пропилацетат	1,88	0,12
Этиловый спирт	1,70	1,1	Ацетон	2,72	1,03
Пропиловый спирт	1,59	1,1	Циклогексанон	2,80	0,36
Бутиловый спирт	1,64	1,1	Метилэтилкетон	2,75	0,82
Изообутиловый спирт	1,79	1,1	4-Метилизобутилкетон	2,73	1,05
втор-Бутиловый спирт	1,70	1,1	Нитробензол	3,99	0,90
трет-Бутиловый спирт	1,66	1,1	Нитрометан	3,20	1,80
Амиловый спирт	1,66	1,1	Ацетонитрил	3,37	0,98
Диоксан	0,21	0,82	Диметилформамид		0,43
Хлорбензол	1,56	0,17	Акрилонитрил	3,40	1,26
Бромбензол	1,53	0,16	Диметилсульфоксид	4,30	1,35
Метилацетат	1,64	0,22			

дипольного момента μ_p . Величина μ_p для различных коллоидных частиц равна сотням тысяч и миллионам дебаев¹¹⁵.

Приведенные в табл. 1 данные¹²⁰ свидетельствуют о поверхностной природе диполя, что подтверждается также результатами электрооптического изучения других суспензий и золей, например, золей различных модификаций HgS . Вместе с тем эти данные, конечно, не служат доказательством невозможности объемной природы жесткого диполя, возникновение которого может быть обусловлено спонтанной ориентацией полярных групп вещества дисперсной фазы.

Аналогично дисперсным частицам диэлектриков, имеющим постоянный электрический дипольный момент, ведут себя однодоменные частицы ферромагнетиков¹²¹⁻¹²³.

Силы взаимодействия индуцированных электрических диполей. Наступающая под влиянием того или иного фактора деформация двойного ионного слоя (ДС) продуцирует электрическое поле с радиусом действия порядка размера дисперсных частиц, вызывая их дальнее взаимодействие. Поляризация ДС играет важную роль при электрофоретическом осаждении суспензий, определяя качество покрытий, при электрообработке цементных паст, электромелиорации, вибруплотнении дисперсных материалов и т. д.

Приближенная формула для индуцированного дипольного момента дана в^{124, 125}:

$$\mu_i = \frac{6a}{V\pi} \left[\left(\frac{\zeta \epsilon_{30}}{2} + \frac{zeb_i}{3r_e} \right) \frac{\zeta \epsilon_{30} r_e}{\Theta \alpha^2} \right] E, \quad (16)$$

где ζ — электрокинетический потенциал, z , r_e — валентность и эффективный радиус противоионов, e — заряд электрона, b_i — коэффициент, учитывающий аномальную подвижность противоионов, E — напряженность внешнего электрического поля, Θ — произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру. Уравнение (16) получено из выражения для энергии поляризационного взаимодействия, при выводе которого использовалась недостаточно надежная формула Штауфа¹²⁶, не учитывающая тангенциальные потоки ионов диффузного слоя.

Взаимодействие индуцированных диполей обычно приводит к возникновению цепочечных агрегатов (рис. 4), что впервые отмечено Мутом¹²⁷ и в дальнейшем подробно изучено многими исследователями¹²⁸⁻¹³². Большой вклад в развитие представлений о поляризации ДС внесен Духиным с сотр.¹³³⁻¹³⁹, а также другими исследователями¹⁴⁰⁻¹⁴⁵.

В работе¹³⁹ предложена корректная формула для потенциала диполь-дипольного взаимодействия двух сферических частиц:

$$V_{ip} = -4\epsilon_{30}E^2B^2 \frac{a^6}{(2 + H/a)^3}, \quad (17)$$

где $B = \frac{1}{2} - 3 \left(\operatorname{ch} \frac{u_1}{2} - 1 \right) / \left(4 \operatorname{ch} \frac{u_1}{2} + \kappa a \right)$; u_1 — безразмерный потенциал слоя Штерна. Кроме того, был проведен расчет суммарной энергии взаимодействия этих частиц во внешнем электрическом поле. Энергия перекрытия ДС определялась по уравнению, выведенному без ограничения на величину u_1 -потенциала¹⁴⁶.

Ионно-электростатические силы отталкивания между поверхностями возникают при перекрытии одноименно заряженных диффузных ионных слоев¹⁴⁷⁻¹⁵⁸. Согласно исследованием¹⁴⁸⁻¹⁵², система взаимодействующих двойных ионных слоев с извест-

ным приближением рассматривается в состоянии равновесия и соответствующие силы называют равновесными электроповерхностными силами. Величина их определяется изменением плотности энергии электростатического поля¹⁵², а также вариацией химических потенциалов ионов и растворителя в зазоре между сближенными поверхностями⁵.

В появившихся в последнее время работах, направленных на дальнейшее развитие теории ДС, учтено влияние собственного объема иона и парных корреляций на структуру ДС¹⁵⁹; поляризации ДС на электрорез и диффузионфорез¹⁶⁰, адсорбированных ионов на строение и поляризуемость ДС¹⁶¹, а также рассмотрены вопросы дискретности ДС¹⁶²,



Рис. 4. Микрофотография агрегатов, образующихся в латексе под действием внешнего электрического поля

определения потенциала поверхности сферических частиц¹⁶³ и сравнения условий постоянного потенциала и постоянного заряда поверхности в теории устойчивости и коагуляции коллоидов Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО)¹⁶⁴. Кроме того, опубликованы результаты исследований взаимодействия ДС заряженных поверхностей: в растворе смеси электролитов^{165, 166}, плоских частиц в концентрированных дисперсиях¹⁶⁷, сферических частиц в концентрированных дисперсиях, содержащих дисперсионную среду с низкой диэлектрической проницаемостью¹⁶⁸; плоских и сферических частиц в водной среде¹⁶⁹; при постоянных потенциалах¹⁷⁰ и при постоянных зарядах поверхностей^{65, 171, 172}, а также при постоянном потенциале одной поверхности и постоянном заряде другой^{173, 174}; поверхностей, обладающих энергетическими и геометрическими неоднородностями^{175—177}. В работах^{165, 166, 178} рассчитано взаимодействие ДС на больших расстояниях и предложено уравнение, которое может быть применено для слабозаряженных поверхностей¹⁷⁸

$$U_i = \frac{\epsilon_{30} \psi_0^2 a (R - a)}{R} \ln \left\{ 1 + \frac{a}{R - a} \exp [-\kappa (R - 2a)] \right\}, \quad (18)$$

где R — расстояние между центрами частиц, ψ_0 — потенциал поверхности, κ — параметр Дебая.

Получена также формула для расчета энергии U_i в случае взаимодействия двух однородных сфер на больших расстояниях (при $\kappa a \gg 1$) без ограничения на величину ψ_0 ¹⁴⁶.

В ряде работ сделана интересная попытка единого рассмотрения энергии взаимодействия (ван-дер-ваальсова притяжения и электростатического отталкивания) заряженных поверхностей. При этом совместно изучены низкочастотные электромагнитные флуктуации и статистическое распределение заряда между двумя пластинами^{179, 180}, учтено влияние

диэлектрической проницаемости среды на энергию иона, находящегося вблизи границы раздела¹⁸¹. В работе¹⁸² метод изображений применен для расчета энергии взаимодействия двух разнородных диэлектриков 1 и 2, разделенных слоем диэлектрика 3.

Недавно изучена зависимость безразмерного потенциала u_1 слоя Штерна от концентрации электролита и специфической адсорбции иона¹⁸³. В результате сделан вывод, что соотношение

$$n_c z^6 = \text{const}, \quad (19)$$

(где n_c и z — критическая концентрация и валентность противоионов) установленное Дерягиным и Ландау для значений безразмерного потенциала $u_1 \geq 10$, должно выполняться при произвольных одинаковых зарядах поверхностей.

При разноименных зарядах поверхностей перекрытие ионных слоев вызывает сближение микрообъектов. При одинаковом знаке поверхностных зарядов, но при некотором различии потенциалов, ионно-электростатические силы P_i на сравнительно далеких расстояниях определяют отталкивание микрообъектов, а на близких — притяжение. Высота максимума кривой $P_i = f(H)$ зависит от меньшего значения потенциала^{184—186}. В работе¹⁸⁷ рассмотрено взаимодействие ДС неоднородных пластин с неодинаковой, но постоянной плотностью заряда, а в¹⁸⁸ — взаимодействие двух пластин, погруженных в идеальный и неидеальный растворы электролитов.

Отметим, что, так же как и в случае молекулярных сил, теоретически установленные закономерности действия поверхностных ионно-электростатических сил были подвергнуты широкой экспериментальной проверке, результаты которой подтвердили в основном их правильность^{29, 36, 37, 147, 189—196}.

III. ФИКСАЦИЯ МИКРООБЪЕКТОВ ВО ВТОРИЧНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ МИНИМУМЕ И ОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПКС

При некоторых условиях на кривой энергии взаимодействия коллоидных частиц $U(H) = U_m(H) + U_i(H)$ существует на дальнем расстоянии достаточно глубокий минимум, что определяет возможность взаимной фиксации частиц при сохранении между ними жидкого слоя. Вероятность наступления дальней агрегации и длительность существования образовавшегося агрегата зависят от глубины минимума $U_{\text{мин}}$ и высоты потенциального барьера $U_{\text{макс}}$, уменьшающего частоту I эффективных ударений^{67, 197—199}, в результате которых частицы фиксируются в первичном минимуме (ближняя агрегация):

$$I = \frac{16\pi DaN}{2 \int\limits_2^\infty \exp(U/\Theta) d s/s^2} \approx \frac{16\pi DaN}{\frac{1}{2\pi a} \exp(U_{\text{макс}}/\Theta)}, \quad (20)$$

где N — численная концентрация (число частиц в единице объема), D — коэффициент диффузии.

Фиксация микрообъектов во вторичном минимуме обнаружена многочисленными исследователями^{5—7} и подтверждается результатами большого количества работ, появившихся в последнее время и направленных на изучение влияния на дальнюю агрегацию электролитов^{112, 113, 200—211}.

размера, формы и концентрации коллоидных частиц^{5, 65, 212–217} внешних силовых полей — электрических^{124–128, 139, 218–223}, магнитных^{121, 224–226}, гравитационных^{50, 51}, центробежных^{52, 53}, гидродинамических^{56–58, 227} и др.

Взаимодействие на далеком расстоянии часто осуществляется в процессах адгезии дисперсных частиц к твердой поверхности в жидкой среде. Это подтверждается многими экспериментальными данными^{228–243}. Так, при воздушном напылении частиц и при их осаждении на подложку в жидкости сила отрыва, равная по абсолютной величине силе адгезии, в первом случае, как правило, значительно больше^{244–246}. Очевидно, меньшие значения сил адгезии соответствуют фиксации частиц на далеком расстоянии, тогда как при воздушном напылении и последующей выдержке исследуемых образцов в дисперсионной среде между микроЭкспектами и макроповерхностью жидкые прослойки либо отсутствуют, либо имеют очень малую толщину.

В настоящее время теория коллективного взаимодействия частиц еще не получила должного развития. Поэтому при рассмотрении вопросов, связанных с образованием и свойствами ПКС, обычно исходят из закономерностей изменения парного потенциала как функции расстояния.

Влияние электролитов на процессы дальней агрегации. Согласно теории ДЛФО, повышение содержания электролита в дисперсионной среде вызывает сжатие диффузной части ДС и понижение барьера отталкивания. Одновременно с этим происходит увеличение глубины вторичного минимума U_{\min} , и соответственно возрастает вероятность дальней агрегации частиц, которая пропорциональна значению $\exp(U_{\min}/\Theta)$.

Сравнительно давно из опыта известно, что желатинирование наступает при меньших концентрациях электролита, чем коагуляция, причем валентность ионов оказывает существенное влияние на количество электролита, необходимое для гелеобразования²⁴⁷. Эта зависимость теоретически обоснована в работах^{201, 202}, в которых исследовано взаимодействие двух бесконечных пластин и двух шарообразных частиц, находящихся в среде симметричного электролита.

Было показано, что при постоянстве глубины вторичного силового минимума для концентрации и валентности противоионов в широком диапазоне вариации потенциалов u_1 выполняется соотношение

$$nz^{2.5} = \text{const}, \quad (21)$$

а с учетом эффекта электромагнитного запаздывания для молекулярных сил

$$nz^{3.5} = \text{const}. \quad (22)$$

По-видимому, в процессах дальней агрегации реализуются как предельные равенства (21) и (22), так и промежуточные — с показателями степени, равными 2,5–3,5.

Скорость желатинирования и прочность геля обычно зависят от многих и нередко трудно учитываемых факторов (полидисперсность, наличие примесей и т. д.), что усложняет получение достоверных результатов. Поэтому соотношения между валентностью и концентрацией ионов, вычисленные по данным ряда исследователей и представленные в табл. 2, являются приближенными, зависящими от примененных методов экспериментального определения характеристик ПКС.

В табл. 3 сопоставлены концентрации электролитов, необходимые для коагуляции и желатинирования. Аналогичные данные получили Кратох-

ТАБЛИЦА 2

Значение показателя v в равенстве $nz^v = \text{const}$ для процессов дальней агрегации

Золь	v	Ссылки на литературу	Золь	v	Ссылки на литературу
V_2O_5	2,1—2,5	248	Латексы (а, мкм):		
Fe(OH)_3	3,0—3,3	248	Полиакрилонитрил		
Fe(OH)_3	3,1	249	0,1	2,6—4,8	210
SiO_2	2,4	250	Полистирол		
SiO_2	2,8	251			
CcO_2	4,3	252	0,1	3,3	261
H_2WO_4	2,0	253—255	0,19	3,3	200
S	3,0	256	0,17	3,2	212
S	3,6	257	0,21	3,4	212
AgI^*	2,0	258	0,38	3,4	212
Au	2,7	259	0,54	3,5	212
Au	2,0	260	0,69	3,4	212
Ag	2,0	260	5,0	3,2	64
Cu	2,0	260	Поликапроамид		
			10	3,0	262
			Эмульсии	3,4—3,3	203, 247

* Золь стабилизирован поливиниловым спиртом.

ТАБЛИЦА 3

Концентрация электролитов при коагуляции и желатинировании золя $\text{Fe}_2\text{O}_3^{28}$

Содержание дисперсной фазы, г/л	4,92	52,6
Электролит	Порог коагуляции, ммоль/л	Порог желатинирования, ммоль/л
NaCl	325,0	45,0
KCl	350,0	45,1
KBr	500,0	62,0
Na_2SO_4	3,25	12,0
$\text{Na}_2(\text{COO})_2$	2,75	9,5
v	7,1	2,3

вил, Джанауэр и Матиевич²⁶³ при изучении золей микрокристаллической целлюлозы, а также Александрова и Мочалова²⁶⁴ и другие исследователи^{265—268}.

Таким образом, результаты экспериментального исследования процессов гелеобразования в золях находятся в согласии с выводами, полученными из теоретического рассмотрения зависимости глубины вторичного минимума от концентрации и валентности ионов. Вычисление значений v в соотношении $nz^v = \text{const}$ может дать, очевидно, информацию о типе агрегации: в случае ближней коагуляции $v=6—7$, в то время как для дальней агрегации $v=2,5—3,5$.

Как было показано в работе²⁶⁸, при фиксации дисперсных частиц на дальних расстояниях от макроповерхности также выполняется равенство (21), которое наряду с равенством (22) необходимо признать общим критерием влияния электролитов на процессы дальней агрегации.

Вместе с тем из анализа табл. 3 следует, что на слипание частиц сильное влияние оказывают как содержание электролита в системе, так и концентрация дисперсной фазы. Так, в работе²⁴⁹ установлено, что при концентрации Fe_2O_3 , равной 13,05 г/л, и удельном расходе KCl, равном 1,532 ммоль/г происходит помутнение золя, сопровождаемое локальным

гелеобразованием. В дальнейшем по мере увеличения удельного расхода KCl отдельные гелеобразные области объединяются, создавая тиксотропную структуру во всем объеме золя, которая затем разрушается из-за ближней коагуляции частиц.

Влияние размера и формы микрообъектов на их взаимную фиксацию на дальних расстояниях. Процессы образования гелеобразных систем зависят от размера и формы частиц^{5, 65, 212–217}, что может быть объяснено на основе количественного учета действующих в системе сил.

Взаимодействие однородных пластин различной толщины при одинаковых значениях параметров, характеризующих их энергии молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания, изучено в²⁰. Показано, что скорость слипания крупных частиц друг с другом и с мелкими частицами должна быть больше скорости ближней коагуляции мелких частиц. Этот вывод подтверждается экспериментальным изучением кинетики возникновения агрегатов в суспензиях²⁶⁹. Вместе с тем вероятность дальней агрегации толстых пластин выше, чем тонких, поскольку в последнем случае меньше глубина вторичного энергетического минимума. Такие закономерности отмечены при изучении желатинирования ряда дисперсных систем^{270–274}. Установлено, что при гелеобразовании связь возникает в первую очередь между крупными плоскими частицами, тогда как мелкие остаются преимущественно в свободном состоянии и при синерезисе отделяются вместе с синеретической жидкостью.

Развитый в работах^{20, 45, 46} метод построения кривых, характеризующих энергию взаимодействия трех пластин как функцию их взаимного расположения, позволил рассмотреть влияние концентрации дисперсной фазы на процессы ближней и дальней агрегации⁵. Показано, что при достаточно больших расстояниях между поверхностями как тонкие, так и толстые пластины устойчивы против непосредственного слипания. Это соответствует малой объемной (или весовой) концентрации мелких плоских частиц и большой концентрации крупных. С увеличением содержания дисперсной фазы расстояние между поверхностями и соответственно устойчивость более резко уменьшаются для тонких пластин, что обуславливает наступление для них коагуляции при таких концентрациях, при которых грубо дисперсные системы могут быть еще стабильными.

Результаты обсуждения потенциальных кривых взаимодействия трех частиц дают возможность качественно объяснить ряд особенностей коагуляции и желатинирования высоко- и низкодисперсных коллоидных растворов. Например, быстрое уменьшение глубины минимума при увеличении содержания тонких пластин определяет трудности получения концентрированных гелей из высокодисперсных золей, если же такие гели и образуются, то для них, так же как и для гелей, содержащих грубодисперсные частицы, характерно быстрое протекание синерезиса. Взаимодействие пластин различной природы и размера имеет аналогичный, хотя и более сложный характер.

В отличие от пластин высота ионно-электростатического барьера и соответственно устойчивость к слипанию сферических частиц повышается с увеличением их размера (рис. 5). В частности, это обстоятельство было использовано Оденом для фракционирования золей серы²⁷⁵. Вместе с тем для больших сферических частиц, а также для крупных микрообъектов другой формы обнаруживается достаточно глубокий вторичный энергетический минимум. Поэтому процессы дальней агрегации должны быть особенно распространены в грубодисперсных системах⁶⁷. Это подтверждается существованием многих концентрированных ПКС, напри-

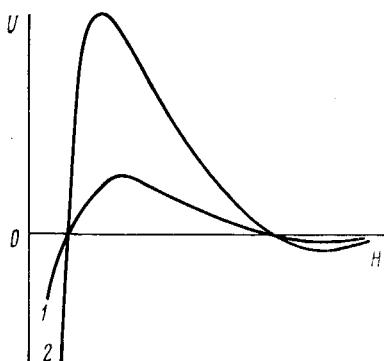


Рис. 5

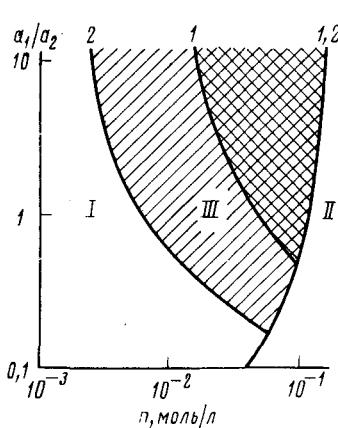


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость энергии взаимодействия мелких (кривая 1) и крупных сферических частиц (кривая 2) от расстояния между их поверхностями

Рис. 6. Диаграмма устойчивости дисперсной системы, содержащей частицы различного размера ($a_2=0,1 \text{ мкм}$), с учетом (кривая 1) и без учета (кривая 2) эффекта электромагнитного запаздывания; I — область существования стабильных систем, II — область ближней коагуляции, III — область дальней коагуляции

Рис. 7. Схема, характеризующая расположение эллипсоидальных частиц при образовании ПКС

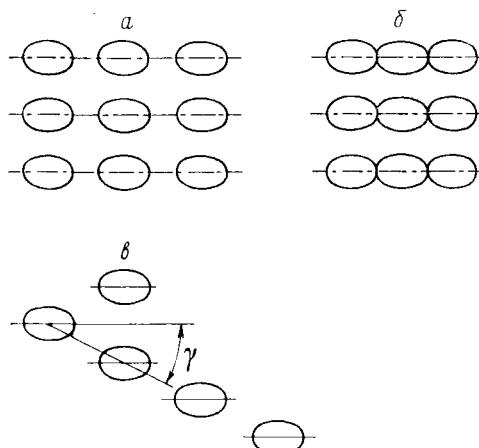


Рис. 7

мер паст, обладающих способностью к пептизации и к тиксотропным превращениям. К ним можно также отнести цементные растворы (в начальный период твердения)^{276, 277}, гели кремнезема^{278—280} и берлинской лазури²⁷⁴, гелеобразные осадки серы²⁵⁶ и т. д.

Фурусава с сотр.²¹² исследовали агрегацию сферических частиц полистирола различных узких фракций. Установлено, что при электролитной коагуляции наиболее крупнодисперсных систем слипание микрообъектов осуществляется благодаря их фиксации во вторичном минимуме, поскольку после удаления электролита стабильность системы восстанавливается. Визе и Хили⁶⁵ построили диаграмму (рис. 6), на которой в зависимости от концентрации ионов и отношения радиусов частиц определены области, соответствующие устойчивому состоянию системы (область I) и неустойчивому, приводящему к слипанию в первичном (область II) и во вторичном минимумах (область III). При расчетах варьировали размер частиц, величину поверхностного заряда и другие параметры.

В связи с широким распространением полидисперсных систем вопрос о взаимодействии микрообъектов различной величины приобретает особое значение. Как было показано²¹⁵, фиксация на далеком расстоянии мелких частиц относительно крупных может при оптимальных значе-

ниях концентраций электролита и соотношений a_1/a_2 приводить к стабилизации суспензий и эмульсий. Известно много экспериментальных данных, подтверждающих этот вывод. Так, в каучуковых латексах обнаружено, что мелкие частицы совершают «неправильные» движения вокруг крупных глобул, являясь как бы спутниками последних^{281, 282}. Бетхольд и Снайдер²⁷⁸ запатентовали способ увеличения размеров частиц кремнезема и получения устойчивого золя с содержанием дисперсной фазы 30 об. % путем смешения суспензий различной степени дисперсности.

Как следует из рассмотрения взаимодействия эллипсоидов вращения²¹⁵, при наличии барьера отталкивания и глубокого вторичного минимума фиксация частиц более предпочтительна при параллельном расположении осей симметрии (рис. 7a). Поскольку величина барьера в первом приближении пропорциональна радиусу кривизны⁷⁵, при некотором определенном соотношении сил притяжения и отталкивания вероятность слипания сильно вытянутых эллипсоидов их вершинами будет велика, причем возможно слипание как на близком, так и на далеком расстоянии (рис. 7b). Фиксация анизодиаметрических частиц при действии между ними анизотропных сил (например, дипольных) должна происходить при относительном сдвиге частиц, то есть при углах $0 < \gamma < \pi/2$, где γ — угол между направлением главной оси симметрии эллипсоидов и линией, соединяющей их центры (рис. 7b).

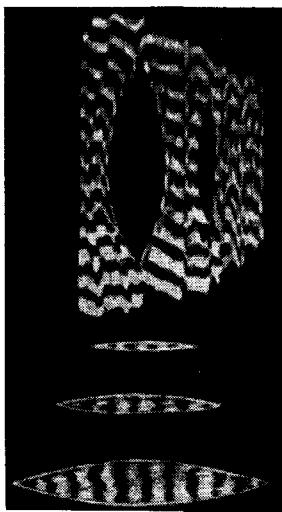
Рис. 8. Схема, характеризующая расположение частиц в тактоидах

Структуры, возникающие в результате взаимодействия несферических (или сферических, но поляризованных) частиц, обычно отличаются анизотропными свойствами. Здесь прежде всего следует назвать разнообразные периодические тактоидные структуры из микрообъектов в виде пластинок и палочек⁶⁷. Из сферических монодисперсных частиц, помещенных в электрическом поле, благодаря их диполь-дипольному взаимодействию возникают цепочечные агрегаты или дендритоподобные структуры (см. рис. 4). Аналогичные картины наблюдаются у многих тактоидов и в отсутствие внешнего поля (рис. 8).

Тактоиды — простейшие (модельные) ПКС локального типа, образование которых определяется фиксацией микрообъектов во вторичном минимуме и сопровождается убылью потенциальной энергии ($\Delta U < 0$)^{5-7, 13, 22, 23}. К ним тесно примыкают, с одной стороны, жидкие кристаллы и жидкокристаллические фазы в растворах мыл, липоидов и полимеров* и, с другой — гели, пасты и гелеподобные системы. Общность этих структур, имеющих локальный характер, то есть возникающих обычно не во всем объеме дисперсии**, отмечалась уже давно рядом исследователей^{15-17, 283, 284}.

* Сравнительное изучение коллоидных частиц и ассоциированных комплексов растворенных макромолекул полиэлектролитов приводит к выводу, что взаимодействие этих микрообъектов (а также набухающих латексных частиц, мицелл в растворах ПАВ) определяется общими закономерностями, установление которых возможно на основе единых физических принципов.

** При определенных условиях и достаточной концентрации дисперсной фазы возможна полная иммобилизация системы.



IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРООБЪЕКТОВ В «СТЕСНЕННЫХ» УСЛОВИЯХ И ОБРАЗОВАНИЕ ПКС С ОГРАНИЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ СРЕДЫ

В стабильных коллоидных системах «стесненные» условия достигаются в результате концентрирования дисперсной фазы. Увеличение числа частиц, находящихся до этого в свободном броуновском движении, приводит к их сближению и перекрытию ионных атмосфер или сольватных слоев, а следовательно, к появлению сил отталкивания. В этом случае среднее расстояние между взаимодействующими поверхностями становится меньше значения координаты H_0 , соответствующей вторичному минимуму кривой парного потенциала (рис. 9). Дальнейшее увеличение концентрации частиц вызовет уменьшение стабильности системы вследствие уменьшения глубины потенциальных ям, расположенных в области положительных значений энергии^{45, 46, 285}.

Для ПКС ограниченного объема среды характерно увеличение потенциальной энергии ($\Delta U > 0$); их формирование происходит во всем объеме системы. Последнее обстоятельство определяет крупномасштабный характер упорядочения в расположении коллоидных частиц, что хорошо обнаруживается по обычно яркой радужной окраске дисперсии^{4, 10, 11, 286}. В этом случае ПКС играет роль дифракционной решетки; появление радужности свидетельствует о соизмеримости расстояний между частицами (и самих частиц) с длиной волны проходящего света.

Большое количество ПКС второго типа обнаружено в латексах^{4-8, 10, 11, 210, 286-291}. Многие исследователи наблюдали удивительные по своей правильности решетки из латексных частиц (см. рис. 1, 2). В стадии, предшествующей образованию таких квазикристаллических двухмерных ПКС, дисперсия состояла из стабильных частиц, между которыми действовали силы отталкивания достаточно большого радиуса. «Стесненные» условия возникали в этих случаях обычно в результате испарения жидкой среды. В слоях Шиллера и в осадках из устойчивых к слипанию друг с другом микрообъектов, а также в сливках, ограничение объема и «стесненные» условия обязаны действию гравитационных или центробежных сил. Таким образом, силы отталкивания обусловливают возникновение ПКС второго типа, а силы притяжения — локальных ПКС.

Влияние электролитов на взаимодействие микроЭБ в «стесненных» условиях. В работах^{210, 287} показано, что в зависимости от ряда параметров водные дисперсии полиакрилонитрила могут находиться как в виде легкоподвижных суспензий, так и в гелеобразном состоянии. При низкой концентрации электролита и достаточно высоком содержании дисперсной фазы образуются ПКС, в которых частицы благодаря сильному ионно-электростатическому взаимодействию отделены друг от друга квазиравновесными жидкими прослойками. Такие системы обладают упруго-вязкопластичными свойства-

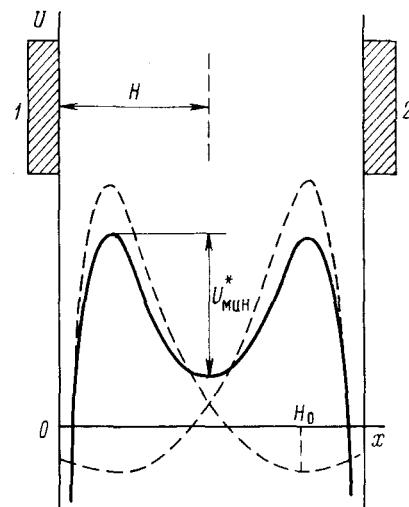


Рис. 9. Зависимость энергии взаимодействия частиц 1 и 2 с третьей от расстояния в условиях ограниченного объема. Пунктирные кривые характеризуют парный потенциал взаимодействия

ми. По мере увеличения содержания электролитов наступает уменьшение радиуса действия сил ионно-электростатического отталкивания, вызывающее либо возникновение структуры из локально упорядоченных областей, либо переход геля в легкоподвижное текучее состояние, характеризующееся отсутствием сдвиговой прочности. В первом случае регулярность строения сохраняется вследствие фиксации частиц на расстояниях, отвечающих координате вторичного минимума. Необходимо отметить, что «разжижающее» действие незначительных количеств солей ранее было обнаружено Фрайлингом²⁸⁸, а также Бродняном и Ллойд-Келли^{289, 290} при исследовании реологического поведения ряда латексов.

Переход от дальней к ближней агрегации (коагуляции) по мере возрастания содержания электролита в дисперсионной среде осуществляется постепенно, и передко эти две стадии процесса структурообразования нельзя достаточно четко разграничить*. Так, например, для дисперсий поликарилонитрила в области концентраций $2,50 \cdot 10^{-3}$ — $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaCl и $4,10 \cdot 10^{-4}$ — $8,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л MgCl_2 значение показателя ν в равенстве $nz^\nu = \text{const}$ составляет 2,5—3,5, что в соответствии с работами^{201, 202} указывает на слипание частиц при сохранении разделяющей их жидкой прослойки (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Значение показателя ν для дисперсии поликарилонитрила при различном содержании электролитов (τ_0 — предельное напряжение сдвига)

$\tau_0, \text{dyn/cm}^2$	$10^2 \cdot [\text{NaCl}], \text{моль/л}$	$10^4 \cdot [\text{MgCl}_2], \text{моль/л}$	ν	$\tau_0, \text{dyn/cm}^2$	$10^2 \cdot [\text{NaCl}], \text{моль/л}$	$10^4 \cdot [\text{MgCl}_2], \text{моль/л}$	ν
10	0,2	4,10	2,6	75	1,00	8,40	3,6
20	0,3	4,90	2,8	100	1,50	10,0	3,8
25	0,4	5,40	2,9	200	5,30	19,0	4,8
50	0,6	7,50	3,0	$\tau_{\text{макс}}$	16,0	26,0	6,0

Существенное усиление ближней агрегации при концентрациях электролита, близких к критической концентрации n_c ($5,30 \cdot 10^{-2}$ моль/л для NaCl , $1,90 \cdot 10^{-3}$ моль/л для MgCl_2), обусловливает разрушение геля. Этому переходу от гелеобразной структуры к коагелю, аналогичному процессу синерезиса и сопровождаемому выделением (отсеканием) синеретической жидкости, соответствует показатель ν , равный 6,0, что находится в хорошем согласии с теорией устойчивости лиофобных коллоидов^{148—152}, с помощью которой обосновано правило Шульце — Гарди в виде зависимости (19).

V. ОБРАТИМОСТЬ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПКС. ПЕПТИЗАЦИЯ, ТИКСОТРОПИЯ И СИНЕРЕЗИС

Подвижность связей между элементами квазикристаллической решетки, обусловленная сравнительно малой глубиной потенциального минимума, определяет важнейшие свойства ПКС — обратимый характер процессов их возникновения, возможность пептизации и тиксотропных превращений.

Количественная теория этих процессов в настоящее время не создана. При их обсуждении необходимо учитывать глубину первичного и вторичного минимумов, а также изменение условий подвижного равновесия

* Переход от дальней к ближней агрегации может быть обнаружен по исчезновению радиужности^{286, 291}.

весия (квазиравновесия) между микрообъектами, фиксированными в минимумах и находящимися в свободном состоянии в объеме системы. Действительно, опыт показывает, что превращения золь-гель, вызываемые различными физико-химическими факторами, можно с некоторым приближением рассматривать как равновесные подобно тому, как это принято для процессов кристаллизации и растворения. Конечно, такой подход обоснован только в том случае, когда в ПКС коагуляция и дальнейшая перекристаллизация протекают очень медленно и не оказывают заметного влияния на агрегативное равновесие.

Существование подвижного агрегативного равновесия при агрегации многих коллоидных растворов обнаружено рядом исследователей^{5, 22, 23, 52, 53, 209, 242, 253–255, 292–299}. Так, Окамото и Хачису²³ с помощью оптического микроскопа наблюдали в определенном диапазоне концентраций электролита в дисперсионной среде броуновское движение частиц золя золота, образующих агрегаты. Кратки с сотр.²⁹⁹ методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей измерили степень агрегации молекул в растворах азокрасителя хлорантинового светло-фиолетового, причем установили, что агрегативное равновесие зависит от концентрации ионов в растворе, температуры и содержания красителя. Подобные закономерности отмечены также в работе²⁹⁷ при исследовании коагуляции золей золота в поточном ультрамикроскопе.

Френс и Овербек^{294, 295} при обсуждении вопроса об агрегативном равновесии в коллоидных растворах пришли к выводу, что соотношение между количеством первичных частиц, количеством агрегатов и их размером определяется минимумом свободной энергии системы; для ионно-стабилизованных дисперсий величина этого минимума связана с параметрами ДС. Таким образом, появляется возможность в теории ДЛФО учесть не только процессы образования агрегатов, но и процессы их распада, обусловленные конечностью глубины первичного и вторичного минимумов.

Аналогичные, однако, более детальные представления развиты в цикле работ Мартынова и Муллера^{300–303} для случая дальней агрегации или по обозначению авторов «безбарьерной коагуляции»*. Было показано, что при определенных условиях коагуляция (агрегация) может осуществляться только благодаря дальней потенциальной яме³⁰². Поскольку глубина этой ямы, как правило, невелика, имеется сравнительно большая вероятность распада образующихся агрегатов. Необходимо отметить, что предложенный авторами работ^{300–303} механизм коагуляции при известных допущениях остается справедливым и для таких систем, для которых характерно наличие барьера отталкивания между частицами: установленные закономерности должны выполняться и для ближней потенциальной ямы при концентрациях электролита, превышающих критическую.

Существенный интерес представляет анализ кинетики медленной коагуляции³⁰², предполагающий учет процессов распада возникающих агрегатов, так как оказывается, что форма кривых зависимости полного числа частиц от времени позволяет определить значение коэффициента распада и глубину потенциальной ямы, в которой происходит фиксация микрообъектов. Кроме того, из коэффициента замедления агрегации можно найти высоту барьера и, следовательно, вычислить основные параметры взаимодействия частиц.

* Термин «безбарьерная коагуляция», по нашему мнению, нельзя признать удачным, так как он отвечает лишь принятой авторами модели, в которой предполагаются бесконечно большие барьеры и, следовательно, отсутствие коагуляции в первичном минимуме.

Распад агрегатов и их образование как квазиравновесные процессы происходят самопроизвольно; в отличие от этого пептизация и тиксотропия осуществляются в результате оказываемых на систему различных физико-химических и механических воздействий.

Локальные ПКС ($\Delta U < 0$), возникшие в результате дальней агрегации, обычно сравнительно легко подвергаются пептизации, как например тактоиды^{18, 19, 22, 23, 241, 253–255, 283, 304, 305}, свежеполученные гели и гелеобразные осадки^{5, 15–17, 64, 206–209, 242, 253–255, 292–297}, флокулированные эмульсии^{203, 285, 306–308}. Многие дисперсные структуры пептизируют при простом контакте с дисперсионной средой, содержащей стабилизирующие ионы или молекулы ПАВ, что достаточно часто имеет место в случае набухания различных глинистых минералов^{309–312}, а также паст, полученных из латексов, красителей, пигментов⁵, коллоидных осадков серебра³¹³.

Следует, однако, иметь в виду, что пептизация не бывает совершенно полной (т. е. остается часть осадка)*. Так, агрегативное равновесие в золе AgI , наблюдаемое при вариации концентрации твердой фазы, изменяется в течение времени: агрегаты постепенно упрочняются и при разбавлении распадаются в меньшей степени³¹³. Важно отметить то обстоятельство, что пептизация протекает наиболее полно в том случае, когда концентрация электролита в интермицелярной жидкости в исходном состоянии не превышает критическую концентрацию, вызывающую исчезновение барьера отталкивания^{22, 23, 52, 53}.

ПКС с ограниченным объектом среды ($\Delta U > 0$) характеризуются практически полной пептизуемостью, поскольку при уменьшении содержания дисперсной фазы (численной концентрации) система стремится перейти на более низкий энергетический уровень, что сопровождается одновременным возрастанием энтропии **. Экспериментальное изучение этого процесса проведено в работах^{10, 52, 53, 210, 291}.

Аномальные жидкие слои, препятствующие непосредственному контакту частиц, играют важную роль в процессах пептизации так же, как и адсорбция ионов из раствора на границе раздела фаз, существенно изменяющая ионно-электростатическое взаимодействие микробольятов. Влияние этих факторов на пептизацию можно проследить на примере внутристекаллического набухания различных глинистых минералов в растворах электролитов. Как показано Норришем³⁰⁹ методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, межплоскостные расстояния H_b набухшего монтмориллонита в значительной степени определяются местоположением обменного катиона в лиотропном ряду и его содержанием в растворе. Для ионов H^+ и Li^+ величина H_b в первом приближении изменяется линейно как функция $1/\sqrt{n}$; Na-монтмориллонит обнаруживает ту же зависимость при концентрациях электролита $n < 0,3$ моль/л, в то время как при $\simeq 0,3$ моль/л величина этого расстояния отвечает одновременно значениям H_b , равным 19 и 40 Å.

В образцах глинистого минерала, помещенных в растворы KCl , NH_4Cl и CsCl , межплоскостные расстояния, как правило, не превосходят 15 Å при любом содержании электролита. Однако было обнаружено^{309, 317}, что способность образцов К-монтмориллонита к набуханию зависит от метода их приготовления. Выдержаный в концентрированном растворе KCl и помещенный в слабый раствор KCl К-монтмориллонит не набухает в отличие от Li - и $\text{Na-монтмориллонитов}$ в растворах LiCl и

* Исключение, по-видимому, составляют термодинамически равновесные ПКС, а также ПКС, в которых частицы разделены очень высокими барьерами отталкивания, что приближает систему к равновесию.

** Условия образования и существования самопроизвольно диспергируемых систем при малых значениях межфазной энергии обсуждены в^{314–316}.

NaCl . Вместе с тем если образец глины, предварительно выдержанной в низкоконцентрированном растворе NaCl , поместить в разбавленный раствор KCl , то после обмена ионов Na^+ на K^+ высокие значения $H_b \simeq 100 \text{ \AA}$ сохраняются, и решетка не претерпевает заметных изменений.

В работе³¹⁸ на основании теории взаимодействия дисперсных частиц дано объяснение экспериментально обнаруженным закономерностям внутриструктурального набухания различных катионных форм монтмориллонита и рассчитаны величины H_b в зависимости от содержания электролита в дисперсной среде, которые находятся в достаточно хорошем качественном и количественном согласии с опытными данными. При этом оказался необходимым учет как специфической адсорбции ионов в плотной части ДС, так и предела пластической прочности воды, находящейся вблизи границы раздела фаз³¹⁹⁻³²¹.

Существование сдвиговой прочности жидких прослоек должно приводить к появлению петель гистерезиса в процессах набухания — усадки³²⁰⁻³²³. Например, при вариации концентрации электролита объем седиментационного осадка огланлинского Na -бентонита изменяется аналогично тому, как это наблюдается в случае внутриструктурального набухания³²², однако ветви кривой, соответствующие уменьшению и увеличению содержания ионов в дисперсионной среде, не совпадают друг с другом. Такой характер зависимости следует объяснить тем, что при набухании сдвиговая прочность жидкости препятствует взаимному удалению элементарных пакетов монтмориллонита, а при усадке — их сближению.

Проблема пептизации локальных ПКС тесно связана с явлением тиксотропии, т. е. со способностью структуры восстанавливаться после ее нарушения под действием механической нагрузки (перемешивания, вибрации и т. д.). Такой переход обычно сопровождается изменением на несколько порядков значения эффективной вязкости. Вместе с тем известно, что наряду с совершенной тиксотропией имеется много случаев неполного восстановления прочностных свойств ПКС: при каждом последующем тиксотропном превращении объем, занимаемый гелем, все более уменьшается до тех пор, пока дисперсная фаза не отделится в виде плотного осадка. При этом нередко прочность геля увеличивается, а период восстановления сокращается. Однако для ряда систем характерно уменьшение прочности и постепенное разжижение геля, приводящее к полной необратимости. У многих (как правило, низкоконцентрированных) гелей отсутствуют тиксотропные свойства: прочность не восстанавливается уже после первого разрушения структуры. Таким образом, между совершенными тиксотропными системами и системами, не обладающими тиксотропными свойствами, реализуются промежуточные формы⁵.

Нередко к тиксотропии относят различные процессы, в результате которых уменьшается прочность коллоидных структур, т. е. наступает разжижение. Однако разжижение может наступить также в результате медленной коагуляции, что вызовет нарушение решетки геля и резкое уменьшение прочности. Последнее, очевидно, не имеет отношения к тиксотропии и скорее является процессом синерезиса. В частности, разжижение нередко наблюдается у ПКС с ограниченным объемом среды: коагуляция (фиксация в первичном минимуме) приводит к увеличению расстояний между частицами или их агрегатами, что обуславливает разрушение решетки геля и соответственно уменьшение его прочности.

Рассмотрение процессов, протекающих при синерезисе, возможно на основе теории медленной коагуляции, в которой, однако, необходим учет кооперативного эффекта, т. е. учет влияния одной, присоединяемой к

агрегату, частицы на взаимодействие всех частиц. Это является очень трудной задачей. Существующая теория медленной коагуляции¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ исходит из описания парного взаимодействия частиц, что обосновано с достаточной степенью приближения для низкоконцентрированных систем. В случае гелей каждая частица окружена соседями; энергия их коллективного взаимодействия должна быть представлена в показателе экспоненты уравнения (20). При этом суммарная высота барьера U_{\max} для парного взаимодействия определяется в соответствии с работой⁶⁵ как арифметическая сумма абсолютных значений барьера отталкивания U_{\max} и глубины вторичного минимума U_{\min} .

Явления, аналогичные процессам тиксотропного восстановления, часто протекают в дисперсных системах под действием внешних силовых полей: электрических, магнитных, ультразвуковых и т. д. В низкоконцентрированных дисперсиях эти поля обусловливают образование структур, например цепочечных агрегатов, которые могут распадаться после удаления поля, т. е. самопроизвольно пептизироваться^{121, 124, 125, 128, 324}.

VI. ОЦЕНКА СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПКС

При рассмотрении конкретных процессов деформации коллоидных дисперсий, паст и осадков важно знать соотношение между действующими в системе напряжениями и скоростью ее течения. Такого рода задачи составляют, как известно, предмет реологии — науки о текучести вещества³²⁵. Однако реология, являющаяся частью физико-химической механики^{25, 26}, ограничивается лишь феноменологическими методами описания процесса деформации, не вскрывая связи прочности дисперсных систем с поверхностными силами взаимодействия микрообъектов. Между тем последняя проблема, решение которой, по-видимому, находится еще в начальной стадии, имеет очень большое прикладное значение, прежде всего для разработки новых методов получения различных материалов с заданными свойствами³²⁶.

Обычно ПКС обладают заметным пределом текучести, и поэтому их можно рассматривать как пластичные твердые тела или, согласно классификации Ребиндера^{14, 327}, как твердообразные системы в отличие от жидкобразных (разбавленные золи, эмульсии и т. д.), для которых предел текучести равен нулю. Расчет прочности таких систем, как правило, основан на модельных представлениях и некоторых предположениях, относящихся к параметрам взаимодействия частиц. Очевидно, что используемые модели являются лишь первым приближением и не отражают в полной мере реальную структуру дисперсного материала. Это относится главным образом к системам, характеризующимся малыми равновесными (квазиравновесными) расстояниями между отдельными частицами и, следовательно, существенной неравномерностью распределения микрообъектов в объеме дисперсных пористых тел. Для ПКС локального типа и тем более ПКС, образующихся в условиях ограниченного объема, введение модельных представлений вполне обосновано, хотя как в случае ближней, так и в случае дальней агрегации методики расчета в принципе не отличаются друг от друга.

В большинстве работ, посвященных изучению прочности гелей и геообразных систем, постулируется равномерное распределение частиц дисперсной фазы. Например, Недервин³²⁸ при исследовании суспензий тристеарата глицерина в углеводородах определил среднее расстояние между частицами, полагая, что между ними действуют силы Ван-дер-Ваальса — Лондона, а также борновские силы отталкивания, и вычислил в соответствии с формулой, предложенной Ван-ден-Темпелем³²⁹, модуль

упругости дисперсий. Полученные при этом значительные расхождения экспериментальных и расчетных данных объяснялись несовершенством модели.

В работах Воларовича и Гуткина³³⁰ показано, что при простой сдвиговой деформации величину предельных напряжений, обусловленных существованием ПКС, можно найти из выражения

$$\tau_0 = \frac{4}{\pi} N U_0, \quad (23)$$

где U_0 — энергия парного взаимодействия микрообъектов. Исходя из предположения о том, что фиксация частиц в решетке происходит благодаря дальнодействующим силам дипольной природы, авторы³³¹ вычислили величины τ_0 , которые составляли порядок сотен dyn/cm^2 и были близки к значениям τ_0 , наблюдавшимся в опыте для ряда супензий³³².

Аналогичная модель использовалась также в работе⁸ при обсуждении зависимости предельных напряжений сдвига ПКС от концентрации твердой фазы и содержания электролита в дисперсионной среде. При этом принимались во внимание молекулярные и ионно-электростатические силы взаимодействия микрообъектов и не учитывалась энергия взаимодействия жестких электрических диполей, которые в случае растворов электролитов должны быть, вероятно, экранированы контрудиполями. Результаты выполненных расчетов, находящиеся в удовлетворительном качественном и количественном согласии с экспериментальными данными, позволили объяснить ряд известных фактов, а именно уменьшение прочности ПКС второго типа при увеличении содержания ионов в системе²¹⁰, параболическую зависимость величины τ_0 от численной концентрации микрообъектов²⁸⁷ и т. д.

Цепочечная модель дисперсной структуры предложена Ребиндером, Щукиным и Марголис³²⁶. Она предназначена главным образом для расчета прочности дисперсных материалов типа катализаторов, пористость которых может варьироваться в широких интервалах, хотя ее можно с успехом применить для оценки механических свойств локальных ПКС. При построении модели постулировалось возникновение цепочечных агрегатов, состоящих из касающихся друг друга сферических частиц одинакового размера. Цепочки располагаются по трем взаимно перпендикулярным направлениям и, пересекаясь, образуют узловые точки. Для характеристики системы достаточно знать диаметр микрообъектов $2a$ и их число N_0 в агрегате; ее прочность Q_m зависит от прочности q_1 единичного контакта, и

$$Q_m \approx 10^{10} q_1 \frac{1}{d^2} \beta, \quad (24)$$

где d — средний диаметр пор в \AA , Q_m в kg/cm^2 ; $\beta = 4/\pi - 2/N_0 + 1/N_0^2$.

При экспериментальной проверке уравнения (24) обнаружено, что оно достаточно точно позволяет предсказать силу сцепления частиц q_1 , если известна величина Q_m ³³³. Вместе с тем, как указано в работе³³³, различие значений q_1 , найденных из результатов микро- и макроскопических измерений, может быть связано с некоторой неопределенностью в оценке q_1 на основании определения прочности индивидуальных контактов, которая варьирует в пределах шести порядков.

Несколько видоизмененную модель дисперсной структуры, составленной из многократного повторения одной и той же элементарной, не обязательно замкнутой, ячейки предложили Яхнин и Таубман³³⁴. Основ-

ным элементом ячейки является условное ребро, содержащее N_0 частиц равного диаметра $2a$. При этом

$$Q_m = kq_1/a^2 N_0^2, \quad (25)$$

где k — безразмерный коэффициент, зависящий от формы ячеек и доли эффективных (структурных) частиц в цепи. Важно отметить то обстоятельство, что развитые авторами³³⁴ представления распространены на случай модификации частиц дисперской фазы поверхностно-активными веществами, изменяющими силы взаимодействия частиц. В дальнейшем³³⁵ в рамках модели Яхнина и Таубмана был проведен также учет распределения частиц по силам сцепления.

Рассматривая диссипацию энергии при течении пластического материала, Михаэлс и Болгэр³³⁶ показали, что величина предельных сдвиговых напряжений может быть вычислена из уравнения

$$\tau_0 = \frac{3\varphi}{2\pi^2 a^3} U_0, \quad (26)$$

где φ — объемная концентрация твердой фазы. Вывод формулы (26) не связан с модельными представлениями, является общим и не содержит каких-либо предположений о характере связи частиц. В дальнейшем, используя этот подход, Хантер с сотр.³³⁷⁻³³⁹ исследовали вопрос о влиянии двойных электрических слоев, температуры и стерической стабилизации суспензий на энергию сцепления микрообъектов в агрегате U_0 .

Информацию о взаимодействии частиц можно получить из результатов компрессионных измерений^{340, 341}, а также из данных изучения эластических свойств дисперсий³⁴². Так, например, Оттевиль с сотр.³⁴⁰ методом измерения зависимости упругой деформации влагонасыщенных образцов Na-монтмориллонита и порошков, содержащих монодисперсные частицы полистирола, от величины внешней нагрузки определили силы взаимодействия микрообъектов как функцию расстояния H между их поверхностями. Приведенные в работе³⁴⁰ электронно-микроскопические снимки латекса позволяют сделать вывод о достаточно строгой упорядоченности распределения частиц в изученных системах, которые следует, по-видимому, отнести к ПКС с ограниченным объемом среды, поскольку диапазон вариации значений H для всех нагрузок составлял несколько десятков и сотен Å.

Весьма перспективным для оценки взаимодействия дисперсных частиц оказалось применение внешних электрических и магнитных полей и связанные с ними электрореологические¹²⁴⁻¹³² и магнитореологические^{226, 343} эффекты агрегирования. В отличие от спонтанно коагулированных суспензий и золей, агрегаты, возникающие при действии полей, имеют вытянутую форму, что существенно облегчает интерпретацию экспериментальных данных. Вследствие быстрого развития ряда областей химической технологии, в которых все в более широких масштабах используется электро- и магнитобработка дисперсных систем, подобные исследования приобретают особую актуальность.

Теоретические и экспериментальные данные по дальнему взаимодействию коллоидных частиц подтверждают правильность представлений о периодических коллоидных структурах первого и второго типов. Для построения строгой теории процессов образования этих систем, очень существенной для успешного развития учения о поверхностных явлениях и совершенствования различных технологических процессов, требуется решение ряда сложных проблем, которые возникают прежде всего вследствие недостаточно полной изученности сил взаимодействия между мик-

рообъектами. Так, отсутствуют методы расчета сил, действующих между поверхностями, обладающими аномальными жидкими слоями, или поверхностями, разделенными слоем растворов с высокой концентрацией ионов; слабо развита теория взаимодействия поверхностей, стабилизированных ПАВ и полимерами и т. д. Особенno следует отметить необходимость решения проблемы коллективного взаимодействия частиц, которое в общем случае может осуществляться при действии различных по своей природе сил притяжения и отталкивания.

В последнее время для изучения структурообразовательных процессов часто применяют в качестве модельных систем латексы, содержащие практически монодисперсные сферические частицы. Результаты изучения этих дисперсий широко обсуждаются в настоящем обзоре. Из этого, однако, не следует, что латексы среди других распространенных в природе и промышленности ПКС занимают доминирующее положение, хотя важность их во многих отношениях бесспорна. Несомненно, первостепенное значение имеют такие системы, как некоторые осадочные горные породы, почвы, цементные пасты, керамические и бумажные массы, глинистые дисперсии, желатинированные эмульсии и пены, сливки и др. К сожалению, глубокое их исследование осложнено обычно присущими им полидисперсностью, неправильной формой частиц, наличием многих компонентов, в том числе различных примесей, а нередко также протекающими химическими и физико-химическими процессами. Поэтому возникла, по-видимому, необходимость обстоятельного систематического изучения реальных полидисперсных систем при вариациях различных параметров, что будет способствовать удовлетворению запросов теории и практики. Исследования должны быть в первую очередь направлены на изучение влияния электролитов, температуры и других факторов на дальнюю агрегацию, пептизацию, тиксотропные превращения и синерезис, а также на реологические свойства ПКС.

Установление закономерностей поведения частиц в дисперсиях возможно на основе теории молекулярных и ионных растворов, развитие и совершенствование которой является очень сложной и вместе с тем злободневной задачей настоящего времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Ефремов, VI Всесоюзн. конф. по колл. химии, Тезисы докладов и сообщений, Изд. Воронежск. ун-та, Воронеж, 1968, стр. 20.
2. И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров, Там же, стр. 79.
3. P. A. Hiltner, I. M. Krieger, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2386 (1969).
4. J. W. Vanderhoff, H. J. Van den Hul, R. J. M. Tousk, J. Th. G. Overbeek, *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterisation for Interfacial Studies*, ed. by G. Goldfinger, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1970, p. 15.
5. И. Ф. Ефремов, Периодические коллоидные структуры, «Химия», Л., 1971.
6. И. Ф. Ефремов, сб. Успехи коллоидной химии, «Наука», М., 1973, стр. 130.
7. I. F. Efremov, *Periodic Colloid Structures, in Surface and Colloid Science*, ed. by E. Matijevic, v. 8, Wiley, N. Y., 1975, ch. 2.
8. Г. М. Лукашенко, И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 35.
9. G. Kämpf, H. Krömer, M. Hoffmann, *Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym.*, **247**, 820 (1971).
10. S. Hachisu, J. Kobayashi, A. Kose, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 342 (1973).
11. A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi, S. Hachisu, Там же, **44**, 330 (1973).
12. T. I. Quickeenden, G. K. Tan, Там же, **48**, 382 (1974).
13. Д. А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, «Химия», Л., 1974, стр. 282.
14. Н. В. Михайлов, Л. А. Ребиндер, *Коллоидн. ж.*, **17**, 107 (1955).
15. И. Ф. Ефремов, Там же, **15**, 429 (1953).
16. И. Ф. Ефремов, Там же, **16**, 264 (1954).
17. И. Ф. Ефремов, Там же, **18**, 276 (1956).
18. S. Hachisu, K. Furusawa, *Sci. Light*, **12**, 1 (1963).

19. S. Hachisu, K. Furusawa, Там же, 12, 157 (1963).
20. И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, Тр. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, № 37, 132 (1957).
21. R. Zsigmondy, Z. phys. Chem., 92, 600 (1918).
22. S. Okamoto, S. Hachisu, Sci. Light, 19, 49 (1970).
23. S. Okamoto, S. Hachisu, J. Colloid Interface Sci., 43, 30 (1973).
24. А. Н. Лазарев, О. Г. Усьяров, И. С. Лавров, И. Ф. Ефремов, Коллоидн. ж., 30, 49 (1968).
25. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика — новая область науки, «Знание», М., 1958.
26. П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, «Зинатне», Рига, 1967, стр. 5.
27. В. П. Ваганов, Е. А. Амелина, Р. К. Юсупов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 36, 436 (1974).
28. Г. Фрейндлих, Тиксотропия, ГОНТИ, М.—Л., 1939.
29. Б. В. Дерягин, Т. Н. Воропаева, Коллоидн. ж., 24, 396 (1962).
30. G. A. Johnson, S. M. A. Lechini, E. G. Smith, J. Clifford, B. A. Pethica, Disc. Faraday Soc., 42, 120 (1966).
31. B. H. Bigsterbosch, J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci., 28, 506 (1968).
32. J. Lyklema, Croat. Chem. Acta, 42, 151 (1970).
33. Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, ДАН СССР, 207, 572 (1972).
34. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, J. Colloid Interface Sci., 49, 249 (1974).
35. M. J. Vold, J. Colloid Sci., 16, 1 (1961).
36. Г. Зонта, К. Штренгэ, Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, «Химия», Л., 1973.
37. Г. Зонта, Коллоидн. ж., 33, 529 (1971).
38. F. Th. Hesselink, J. Phys. Chem., 75, 65 (1971).
39. F. Th. Hesselink, J. Th. G. Overbeek, A. Vrij, Там же, 75, 2094 (1971).
40. D. H. Napper, A. Netschev, J. Colloid Interface Sci., 37, 528 (1971).
41. P. Bagchi, R. D. Vold, Там же, 38, 652 (1972).
42. D. W. J. Osmond, B. Vincent, F. A. Vaite, Там же, 42, 262 (1973).
43. R. Evans, D. H. Napper, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 251, 329 (1973).
44. J. F. Hamilton, F. A. Hamm, J. Appl. Phys., 27, 190 (1956).
45. И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, ДАН СССР, 113, 846 (1957).
46. И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, Коллоидн. ж., 19, 757 (1957).
47. Г. М. Панченко, Л. К. Цабек, Там же, 31, 887 (1969).
48. L. A. Spielman, J. Colloid Interface Sci., 33, 562 (1970).
49. B. A. Firth, P. S. Neville, R. J. Hunter, Там же, 49, 214 (1974).
50. I. Gallily, Там же, 36, 325 (1970).
51. L. A. Spielman, J. A. Fitzpatrick, Там же, 42, 607 (1973).
52. S. Rohrsetzer, I. Kerek, E. Wolfram, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 245, 529 (1971).
53. M. S. El-Aasser, A. A. Robertson, Там же, 251, 241 (1973).
54. G. H. Bolt, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 17, 210 (1953).
55. G. H. Bolt, R. D. Miller, Там же, 19, 285 (1955).
56. E. P. Honig, G. J. Roebersen, P. H. Wiersema, J. Colloid Interface Sci., 36, 97 (1971).
57. J. P. Friend, R. J. Hunter, Там же, 37, 548 (1971).
58. M. van den Tempel, Adv. Colloid Interface Sci., 3, 137 (1972).
59. А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Химия», Л., 1967.
60. H. M. Princen, J. Colloid Interface Sci., 30, 69 (1969).
61. H. M. Princen, Там же, 30, 371 (1969).
62. H. M. Princen, in Surface and Colloid Science, ed. by E. Matijevic, v. 2, Wiley, N. Y., 1969.
63. H. C. Hamaker, Physica, 4, 1058 (1937).
64. J. H. Schenkel, J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 56, 161 (1960).
65. G. R. Wiese, T. W. Healy, Там же, 66, 490 (1970).
66. R. D. Harding, J. Colloid Interface Sci., 40, 164 (1972).
67. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, т. 1, ИЛ, М., 1955.
68. J. F. Padday, Disc. Faraday Soc., 42, 164 (1966).
69. Е. М. Лишиц, Ж. эксп. теор. физики, 29, 94 (1955).
70. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лишиц, Л. П. Питаевский, Там же, 37, 229 (1959).
71. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лишиц, Л. П. Питаевский, Успехи физ. наук, 73, 381 (1961).
72. O. F. Devereux, P. L. de Bruyn, J. Chem. Phys., 37, 2147 (1962).
73. H. B. G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 73, 360 (1948).
74. H. B. G. Casimir, Proc. Kon. Nederl. Acad. Wetensch., Ser. B., 51, 793 (1948).
75. Б. В. Дерягин, Ж. физ. химии, 6, 1306 (1935).

76. И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, Ж. эксп. теор. физики, 21, 945 (1951).
 77. И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, Там же, 30, 933 (1956).
 78. И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, ДАН СССР, 90, 1055 (1953).
 79. В. V. Derjaguin, I. I. Abrikossowa, Disc. Faraday Soc., 18, 24 (1954).
 80. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лишшиц, Успехи физ. наук, 64, 493 (1958).
 81. Б. В. Дерягин, Природа, 1962, № 4, 17.
 82. A. J. Bailey, H. Daniels, J. Phys. Chem., 77, 501 (1973).
 83. N. G. van Kampen, B. R. A. Nijboer, K. Schram, Phys. Letters, A26, 307 (1968).
 84. E. Gerlach, Phys. Rev., B4, 393 (1971).
 85. Ю. С. Бараш, В. Л. Гинзбург, Письма в ЖЭТФ, 15, 567 (1972).
 86. D. J. Mitchell, B. W. Ninham, J. Chem. Phys., 56, 1117 (1972).
 87. Б. М. Муллер, Н. В. Чураев, Коллоидн. ж., 36, 492 (1974).
 88. Н. В. Чураев, Там же, 36, 318 (1974).
 89. Н. В. Чураев, Там же, 36, 323 (1974).
 90. Н. В. Чураев, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 81.
 91. Н. В. Чураев, Коллоидн. ж., 37, 730 (1975).
 92. V. A. Parsegian, B. W. Ninham, Nature, 224, 1197 (1969).
 93. P. Richmond, B. W. Ninham, J. Colloid Interface Sci., 40, 406 (1972).
 94. H. Krupp, W. Schnabel, G. Walter, Там же, 39, 421 (1972).
 95. D. Gingell, V. A. Parsegian, Там же, 44, 456 (1973).
 96. E. R. Smith, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, Там же, 45, 55 (1973).
 97. S. Adams, R. Rein, Там же, 49, 196 (1974).
 98. П. М. Кругляков, Коллоидн. ж., 36, 160 (1974).
 99. Н. В. Чураев, Там же, 34, 959 (1972).
 100. M. J. Renne, B. R. A. Nijboer, Chem. Phys. Lett., 1, 317 (1967).
 101. Е. Н. Трофимова, Ф. М. Куни, А. И. Русанов, Коллоидн. ж., 31, 578 (1969).
 102. Ф. М. Куни, А. И. Русанов, Е. Н. Бродская, Там же, 31, 860 (1969).
 103. Ф. М. Куни, А. И. Русанов, Там же, 32, 232 (1970).
 104. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, Там же, 33, 121 (1971).
 105. D. Bargeman, Vader F. van Voorst, J. Electroanal. Chem., 37, 45 (1972).
 106. D. Langbein, J. Adhes., 3, 213 (1972).
 107. D. Langbein, Там же, 6, 1 (1974).
 108. V. Parsegian, G. Weiss, J. Chem. Phys., 12, 60 (1974).
 109. В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 206.
 110. В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, Коллоидн. ж., 34, 685 (1972).
 111. P. Richmond, J. Chem. Phys., 10, 1650 (1974).
 112. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, Коллоидн. ж., 34, 716 (1972).
 113. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, Там же, 34, 878 (1972).
 114. Н. А. Толстой, А. А. Спартаков, А. А. Трусов, сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1967, стр. 56.
 115. Н. А. Толстой, А. А. Трусов, А. А. Спартаков, П. Н. Воронцов-Вельяминов, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 90.
 116. С. Сокеров, И. Петканчин, С. Стоилов, Там же, стр. 96.
 117. С. Стоилов, С. Сокеров, И. Петканчин, И. Ибровшев, ДАН СССР, 180, 1165 (1968).
 118. S. P. Stoylov, Adv. Colloid Interface Sci., 3, 45 (1971).
 119. B. L. Brown, B. R. Jennings, J. Colloid Interface Sci., 43, 170 (1973).
 120. Э. Л. Китанина, Автореф. канд. дисс. ЛГУ им. А. А. Жданова, Л., 1974.
 121. Е. Е. Бибик, И. Ф. Ефремов, И. С. Лавров, сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1964, стр. 265.
 122. А. Л. Чижевский, Электрические и магнитные свойства эритроцитов, «Наукова думка», Киев, 1973.
 123. Е. Е. Бибик, В. Е. Скобочкин, И. С. Лавров, сб. Оздоровление сред электрическими методами, Тр. ЛИСИ, № 75, 117 (1973).
 124. О. Г. Усьяров, И. С. Лавров, И. Ф. Ефремов, Коллоидн. ж., 28, 596 (1966).
 125. О. Г. Усьяров, М. М. Михайлова, И. Ф. Ефремов, Там же, 28, 770 (1966).
 126. J. Stauff, Koll.-Ztschr., 143, 162 (1955).
 127. E. Muth, Там же, 41, 97 (1927).
 128. Т. А. Воробьева, И. Н. Влодавец, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 31, 669 (1969).
 129. В. И. Безрук, А. Н. Лазарев, В. А. Малов, О. Г. Усьяров, Там же, 34, 165 (1972).
 130. В. И. Безрук, А. Н. Лазарев, В. А. Малов, О. Г. Усьяров, Там же, 34, 321 (1972).
 131. Г. М. Панченков, Л. К. Цабек, Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле, «Химия», М., 1969.
 132. З. П. Шульман, Ю. Ф. Дайнега, Р. Г. Городкин, А. Д. Мацепуро, сб. Электрохимический эффект, «Наука и техника», Минск, 1972.
 133. С. С. Духин, В. Н. Шилов, Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полизелектролитах, «Наукова думка», Киев, 1972.

134. С. С. Духин, Н. М. Семенихин, Коллоидн. ж., 32, 360 (1970).
135. В. Н. Шилов, Ю. Я. Розен, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 102.
136. Т. Л. Челидзе, В. Н. Шилов, сб. Электроповерхностные явления в дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 38.
137. Т. Л. Челидзе, Там же, стр. 40.
138. И. Н. Симонов, В. Н. Шилов, Коллоидн. ж., 35, 381 (1973).
139. В. Р. Эстrella-Льюис, С. С. Духин, В. Н. Шилов, Там же, 36, 1140 (1974).
140. А. И. Алексеев, О. М. Меркушев, И. С. Лавров, Коллоидн. ж., 34, 302 (1972).
141. А. И. Алексеев, О. М. Меркушев, И. С. Лавров, Там же, 35, 620 (1973).
142. И. Ю. Клугман, сб. Электроповерхностные явления в дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 49.
143. И. Ю. Клугман, Коллоидн. ж., 37, 387 (1975).
144. А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко, Там же, 33, 206 (1971).
145. А. И. Деревянко, В. С. Сперкач, О. Д. Куриленко, Там же, 37, 261 (1975).
146. С. С. Духин, Б. В. Дерягин, Н. М. Семенихин, ДАН СССР, 192, 367 (1970).
147. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., 1937, 1119.
148. Б. В. Дерягин, Там же, 1937, 1153.
149. В. V. Derjaguin, Acta physicochim. URSS, 10, 333 (1939).
150. В. V. Derjaguin, Trans. Faraday Soc., 36, 203 (1940).
151. В. V. Derjaguin, Там же, 36, 730 (1940).
152. Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, Ж. эксп. теор. физики, 11, 425 (1941); перепечатано там же, 15, 663 (1945).
153. Е. J. W. Verway, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
154. R. Defay, A. Sanfeld, J. chim. et phys. chim. biol., 60, 634 (1963).
155. A. Sanfeld, R. Defay, Там же, 63, 577 (1966).
156. A. Sanfeld, Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers, London — Н. Й. — Sydney — Toronto, 1968.
157. В. М. Муллер, сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1967, стр. 270.
158. В. М. Муллер, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 245.
159. Г. А. Мартынов, сб. Успехи коллоидной химии, «Наука», М., 1973, стр. 86.
160. С. С. Духин, Там же, стр. 98.
161. G. M. Bell, P. L. Levine, J. Colloid Interface Sci., 41, 275 (1972).
162. И. С. Жигулева, В. П. Смилга, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 220.
163. S. L. Brenner, R. E. Roberts, J. Phys. Chem., 20, 77 (1973).
164. J. E. Jones, S. Levine, J. Colloid Interface Sci., 30, 241 (1969).
165. S. Levine, J. E. Jones, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 230, 306 (1969).
166. E. Bresler, J. Colloid Interface Sci., 33, 278 (1970).
167. C. S. Chen, S. Levine, J. Chem. Soc. Faraday Trans., part 2, 68, 1497 (1972).
168. C. S. Chen, S. Levine, J. Colloid Interface Sci., 43, 599 (1973).
169. S. Levine, Croat. Chem. Acta, 42, 377 (1970).
170. R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Feuersteinau, Trans. Faraday Soc., 64, 1638 (1966).
171. N. F. H. Ho, H. Toguchi, W. J. Higuchi, J. Pharm. Sci., 62, 851 (1973).
172. O. Hiroyuki, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 252, 158 (1974).
173. G. M. Bell, G. C. Peterson, J. Colloid Interface Sci., 41, 542 (1972).
174. G. Kar, S. Shander, T. S. Mika, Там же, 44, 347 (1973).
175. Ф. С. Каплан, И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 131.
176. Ф. С. Каплан, О. Г. Усьяров, Коллоидн. ж., 36, 258 (1974).
177. Ф. С. Каплан, О. Г. Усьяров, Там же, 36, 672 (1974).
178. L. N. McCarty, S. Levine, J. Colloid Interface Sci., 30, 345 (1969).
179. E. Barouch, J. W. Perram, E. R. Smith, Stud. Appl. Math., 52, 175 (1973).
180. E. Barouch, J. W. Perram, E. R. Smith, Proc. Roy. Soc. London, A334, 49 (1973).
181. J. W. Perram, M. N. Barber, Mol. Phys., 28, 131 (1974).
182. R. A. Craig, J. Chem. Phys., 60, 3523 (1974).
183. О. Г. Усьяров, Коллоидн. ж., 37, 79 (1975).
184. Б. В. Дерягин, Там же, 16, 425 (1954).
185. O. F. Deveroux, P. L. de Bruyn, Interaction of Plane — Parallel Double Layers, MIT — Press. Cambridge, Mass., 1963.
186. О. Г. Усьяров, сб. Электроповерхностные явления в дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 154.
187. О. Г. Усьяров, Там же, стр. 158.
188. O. Hiroyuki, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 252, 257 (1974).
189. G. Stuart Ash, J. Chem. Soc., Faraday Trans., part 2, 70, 895 (1974).
190. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, ДАН СССР, 89, 1041 (1953).

191. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Коллоидн. ж., 15, 416 (1953).
 192. Г. А. Корчинский, Там же, 19, 757 (1957).
 193. A. Scheludko, D. Exerowa, Koll.-Ztschr., 168, 24 (1960).
 194. A. Watanabe, R. Gotoh, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 191, 36 (1963).
 195. K. J. Mysels, M. N. Jones, Disc. Faraday Soc., 42, 42 (1966).
 196. A. D. Roberts, J. Colloid Interface Sci., 41, 23 (1972).
 197. N. A. Fuchs, Z. Phys., 89, 736 (1934).
 198. Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 6, 291 (1940).
 199. Б. В. Дерягин, Там же, 7, 285 (1941).
 200. A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 239, 677 (1970).
 201. Г. М. Лукашенко, М. В. Серебровская, О. Г. Усъяров, И. Ф. Ефремов, Коллоидн. ж., 33, 106 (1971).
 202. О. Г. Усъяров, М. В. Серебровская, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 52.
 203. P. H. Elworthy, A. T. Florence, J. A. Rogers, J. Colloid Interface Sci., 35, 23 (1971).
 204. S. Friberg, L. Rydthag, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 244, 233 (1971).
 205. A. E. Kovylas, H. H. Krasikov, Коллоидн. ж., 33, 74 (1971).
 206. G. Lagaly, G. Schön, A. Weiss, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 250, 667 (1972).
 207. G. Lagaly, H. Stange, A. Weiss, Там же, 250, 675 (1972).
 208. R. Benitez, F. Mac Ritchie, J. Colloid Interface Sci., 40, 310 (1972).
 209. J. A. Long, D. W. J. Osmond, B. Vincent, Там же, 42, 545 (1973).
 210. Э. А. Терентьев, Г. М. Лукашенко, И. Ф. Ефремов, О. Г. Усъяров, Коллоидн. ж., 36, 71 (1974).
 211. Ю. М. Чернобережский, Е. В. Голикова, Там же, 36, 115 (1974).
 212. A. Kotera, K. Furusawa, K. Kudo, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 240, 837 (1970).
 213. W. O. Dalton, J. Colloid Interface Sci., 43, 339 (1973).
 214. R. J. Pugh, J. A. Kitchener, Там же, 35, 656 (1971).
 215. И. Ф. Ефремов, О. Г. Усъяров, Коллоидн. ж., 34, 213 (1972).
 216. G. Frens, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 250, 736 (1972).
 217. A. M. Joseph-Petit, F. Dumont, A. Watillon, J. Colloid Interface Sci., 43, 649 (1973).
 218. A. E. Kovylas, И. С. Лавров, Коллоидн. ж., 32, 63 (1970).
 219. Э. Л. Буцко, П. М. Стадник, Там же, 35, 339 (1973).
 220. Ф. С. Каплан, Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1973.
 221. И. Н. Владавец, Т. А. Воробьева, А. Г. Грицевцов, Коллоидн. ж., 36, 1046 (1974).
 222. И. Н. Владавец, Т. А. Воробьева, Там же, 37, 23 (1975).
 223. В. И. Панов, В. А. Петров, Там же, 37, 394 (1975).
 224. В. И. Классен, В. И. Литовко, Э. И. Русская, Там же, 33, 366 (1971).
 225. Е. Е. Бибик, А. А. Симонов, И. С. Лавров, Там же, 35, 650 (1973).
 226. Е. Е. Бибик, Л. В. Бодрова, Там же, 36, 1194 (1974).
 227. L. A. Spielman, P. M. Cukor, J. Colloid Interface Sci., 43, 51 (1973).
 228. A. Buzagh, Koll.-Ztschr., 47, 223 (1929).
 229. A. Buzagh, Там же, 47, 370 (1929).
 230. A. Buzagh, Там же, 51, 105 (1930).
 231. A. Buzagh, Там же, 51, 230 (1930).
 232. A. Buzagh, Kolloidik, Dresden, 1936, с. 159.
 233. H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. 2, Leipzig, 1932.
 234. И. Ф. Ефремов, А. В. Хасин, Тр. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, № 58, 17 (1959).
 235. И. Ф. Карпова, Ученые записки Ленингр. ун-та, сер. хим., № 10, 87 (1951).
 236. И. Ф. Карпова, Там же, № 10, 99 (1951).
 237. H. Small, R. D. Spitz, J. Colloid Interface Sci., 25, 334 (1967).
 238. A. G. Davies, Там же, 28, 48 (1968).
 239. I. F. Hazel, G. L. Schnable, J. Phys. Chem., 58, 812 (1954).
 240. E. J. Clayfield, E. C. Lumb, Disc. Faraday Soc., 42, 285 (1966).
 241. J. Visscher, J. Colloid Interface Sci., 34, 26 (1970).
 242. K. Furusawa, S. Hachisu, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 90, 947 (1969).
 243. G. E. Clint, J. H. Clint, J. M. Corkill, T. Walker, J. Colloid Interface Sci., 44, 121 (1973).
 244. А. Д. Зимон, Адгезия пыли и порошков, «Химия», М., 1967, стр. 112.
 245. А. Д. Зимон, Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 25, 159 (1963).
 246. H. Krupp, G. Walter, W. Kling, H. Lange, J. Colloid Interface Sci., 28, 170 (1968).
 247. А. И. Рабинерсон, Проблемы коллоидной химии, ОНТИ, Л., 1937.
 248. В. Г. Запрометов, Тр. II конф. по колл. химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1952, стр. 155.
 249. М. Ф. Талина, Тр. Пермского высш. командно-инж. училища, № 3, 140 (1964).
 250. H. R. Kruyt, I. Postma, Rec. trav. chim., 44, 765 (1925).
 251. Ю. М. Чернобережский, Е. В. Голикова, М. В. Малиновская, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., стр. 249.
 252. H. R. Kruyt, J. E. van der Made, Rec. trav. chim., 42, 277 (1923).

253. K. Furusawa, S. Hachisu, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 87, 118 (1966).
254. K. Furusawa, S. Hachisu, Sci. Light, 15, 115 (1966).
255. K. Furusawa, S. Hachisu, Там же, 16, 91 (1967).
256. H. B. Weiser, G. E. Cunningham, J. Phys. Chem., 33, 301 (1929).
257. S. Oden, Nova Acta, Upsala, 3, № 4 (1913).
258. G. J. Fleer, J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci., 46, 1 (1974).
259. H. Freundlich, K. Joachimson, G. Ettisch, Z. phys. Chem. (A), 141, 249 (1929).
260. М. А. Лунина, Докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1970.
261. В. Теряев, Disc. Faraday Soc., 42, 169 (1966).
262. Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, В. Л. Хавкина, Коллоидн. ж., 30, 90 (1968).
263. S. Kratochvil, G. E. Janauer, E. Matijevic, J. Colloid. Interface Sci., 29, 187 (1969).
264. Е. М. Александрова, П. В. Мочалова, Коллоидн. ж., 16, 401 (1954).
265. Я. Р. Кацобашвили, Н. С. Куркова, Н. В. Сидорова, Там же, 28, 46 (1966).
266. Б. Г. Запрометов, Там же, 11, 328 (1949).
267. L. R. Dawson, D. G. Oei, J. Colloid Sci., 20, 282 (1965).
268. О. Г. Усьяров, И. Ф. Ефремов, Коллоидн. ж., 34, 788 (1972).
269. Б. В. Дерягин, В. Д. Самыгин, А. К. Лившиц, Там же, 26, 179 (1964).
270. G. Wiegner, Koll.-Ztschr., 8, 227 (1911).
271. H. Müller, Kolloid Beihete, 26, 257 (1928).
272. А. В. Думанский, ЖРФХО, 54, 703 (1924).
273. Б. С. Канделаки, Коллоидн. ж., 3, 483 (1937).
274. И. Ф. Ефремов, Тр. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, № 37, 120 (1957).
275. S. Oden, Z. phys. Chem., 78, 682 (1912).
276. И. Ф. Ефремов, М. М. Сычев, О. М. Розенталь, Ж. прикл. химии, 46, 261 (1973).
277. S. Brunauer, Amer. Scientist, 50, 210 (1962).
278. G. B. Alexander, R. K. Iler, J. Phys. Chem., 57, 932 (1953).
279. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, «Госстройиздат», М., 1959, стр. 95.
280. В. Б. Александров, Н. Г. Рослякова, Коллоидн. ж., 33, 186 (1971).
281. E. Langeland, Rub. Chem. Techn., 9, 644 (1936).
282. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Химиздат, М., 1947, стр. 58.
283. I. Langmuir, J. Chem. Phys., 6, 873 (1938).
284. K. Edelmann, Lehrbuch der Kolloidchemie, Bd. 1, Berlin, 1962.
285. W. A. Albers, J. Th. G. Overbeek, J. Colloid. Sci., 14, 501 (1959).
286. Э. А. Терентьева, Г. М. Лукашенко, И. Ф. Ефремов, сб. Воздействие электрического и магнитного полей на дисперсии, Изд. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, Л., 1974, стр. 88.
287. И. Ф. Ефремов, А. Е. Ковылов, И. С. Лавров, Коллоидн. ж., 34, 767 (1972).
288. Ch. Fryling, J. Colloid Sci., 18, 713 (1963).
289. J. G. Brodnyan, E. Lloyd Kelley, J. Colloid Interface Sci., 19, 488 (1964).
290. J. G. Brodnyan, E. Lloyd Kelley, Там же, 20, 7 (1965).
291. Э. А. Терентьева, Г. М. Лукашенко, И. Ф. Ефремов, сб. Воздействие электрического и магнитного полей на дисперсии, Изд. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, Л., 1974, стр. 77.
292. G. Frens, The Reversibility of Irreversible Colloids, Thesis, Utrecht, 1968.
293. G. Frens, J. Th. G. Overbeek, J. Colloid Interface Sci., 36, 286 (1971).
294. G. Frens, J. Th. G. Overbeek, Там же, 38, 376 (1972).
295. G. Frens, J. Th. G. Overbeek, Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym., 233, 922 (1969).
296. Ю. М. Чернобережский, Е. В. Голикова, Коллоидн. ж., 34, 793 (1972).
297. Н. М. Кудрявцева, Г. А. Мартынов, Б. В. Дерягин, С. Ф. Банаев, Там же, 36, 1173 (1974).
298. S. P. Jain, S. N. Srivastava, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3644 (1970).
299. O. Kratky, H. Ledwinka, I. Pilz, Вег. Bunsenges. Phys. Chem., 70, 904 (1966).
300. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, ДАН СССР, 207, 370 (1972).
301. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, Там же, 207, 1161 (1972).
302. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 7.
303. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, Коллоидн. ж., 36, 687 (1974).
304. N. Lahav, A. Banin, J. Colloid Interface Sci., 26, 240 (1968).
305. M. Gilbert, H. Laodelout, Там же, 35, 486 (1971).
306. Ch. Prakash, S. N. Srivastava, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1756 (1967).
307. P. Sherman, J. Colloid Interface Sci., 27, 282 (1968).
308. Эмульсии, ред. Ф. Шерман, «Химия», Л., 1972, стр. 253.
309. K. Norrish, Disc. Faraday Soc., 18, 120 (1954).
310. Г. Зальманг, Физико-химические основы керамики, Гос. изд. лит-ры по стр-ву, архитектуре и строит. материалам, М., 1959, стр. 80.
311. K. Kitajima, N. Daimon, Chem. Lett., 1973, № 3, 241.

312. *T. R. Taylor, P. W. Schmidt*, *Clays and Clay Minerals*, **17**, 77 (1969).
313. *M. Carey Lea*, *Am. J. Sci.*, **37**, 476 (1889).
314. *А. И. Русанов, Е. Д. Щукин, Ф. М. Куни, П. А. Ребиндер*, *Коллоидн. ж.*, **30**, 573 (1968).
315. *А. И. Русанов, Е. Д. Щукин, Ф. М. Куни, П. А. Ребиндер*, *Там же*, **30**, 735 (1968).
316. *А. И. Русанов, Е. Д. Щукин, Ф. М. Куни, П. А. Ребиндер*, *Там же*, **30**, 744 (1968).
317. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, ред. *Г. Браун*, «Мир», М., 1965, стр. 177.
318. *М. В. Серебровская, О. Г. Усъяров, В. М. Муллер*, *Коллоидн. ж.*, **34**, 730 (1972).
319. *Н. Ф. Бондаренко*, Автореф. канд. дисс., Ленингр. ин-т инж. водного тр-та, 1962.
320. *С. В. Нерпин, А. И. Котов, В. А. Раев*, Тр. Ленингр. ин-та инж. водного тр-та, **26**, 105 (1959).
321. *О. Г. Усъяров, И. Ф. Ефремов*, сб. Исследование в области поверхностных сил, «Наука», М., 1967, стр. 110.
322. *Н. Б. Савушкина, М. В. Серебровская, О. Г. Усъяров*, *Коллоидн. ж.*, **35**, 983 (1973).
323. *L. M. Barclay, R. H. Ottewill*, *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 183 (1971).
324. *П. И. Зубов, Т. А. Воробьева, И. Н. Владавец*, *Коллоидн. ж.*, **32**, 610 (1971).
325. *М. П. Воларович*, *Реология*, Физический энциклопедич. словарь, т. 4, М., 1965, стр. 435.
326. *П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис*, *ДАН СССР*, **154**, 695 (1964).
327. *N. W. Michailov, P. A. Rehbinder*, *Rheol. Acta*, **1**, 361 (1961).
328. *C. J. Nederveen*, *J. Colloid Sci.*, **18**, 276 (1963).
329. *M. van den Tempel*, *Там же*, **16**, 287 (1962).
330. *М. П. Воларович, А. М. Гуткин*, *ДАН СССР*, **143**, 896 (1962).
331. *А. М. Гуткин, М. П. Воларович*, *Коллоидн. ж.*, **24**, 419 (1962).
332. *М. П. Воларович, И. С. Ерохин*, *Ж. физ. химии*, **12**, 277 (1938).
333. *Е. Д. Щукин, Е. А. Амелина, Р. К. Юсупов, П. А. Ребиндер*, *ДАН СССР*, **191**, 1037 (1970).
334. *Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман*, *Там же*, **155**, 179 (1964).
335. *Е. Д. Яхнин*, *Там же*, **178**, 152 (1968).
336. *A. S. Michaels, J. C. Bolger*, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, 153 (1962).
337. *R. J. Hunter, S. K. Nicol*, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 250 (1968).
338. *P. C. Neville, R. J. Hunter*, *Там же*, **49**, 204 (1974).
339. *B. A. Firth, P. C. Neville, R. J. Hunter*, *Там же*, **49**, 214 (1974).
340. *L. Barclay, A. Harrington, R. H. Ottewill*, *Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym.*, **250**, 655 (1972).
341. *Р. Г. Хабибуллин*, Автореф. канд. дисс., ИКХХВ, Киев, 1973.
342. *K. Strenge, H. Sonntag*, *Koll.-Ztschr. und Ztschr. Polym.*, **252**, 133 (1974).
343. *Е. Е. Бибик, И. С. Лавров*, *Коллоидн. ж.*, **32**, 483 (1970).

Ленинградский институт советской
торговли им. Ф. Энгельса
Агрофизический ин-т ВАСХНИЛ