

УДК 541.18

## УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ (ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

*Б. В. Дерягин*

После краткого изложения развития представлений о природе устойчивости коллоидов и ее теории рассмотрены основные компоненты — ионно-электростатические и молекулярные силы, баланс которых определяет агрегативную устойчивость коллоидов. Изложены расчеты свободной энергии заряженных частиц в растворе электролита. Обсуждено влияние плотного слоя адсорбированных ионов на устойчивость коллондов. Рассмотрены фазовые переходы в коллоидных системах, в частности, коацервация и образование периодических коллоидных структур. В связи со свойствами мицеллярных растворов проанализирован вопрос о термодинамически устойчивых коллоидных системах. Кратко изложен вопрос об устойчивости жидких прослоек и явления гетерокоагуляции. Библиография — 281 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	675
II. Ионно-электростатические и молекулярные силы взаимодействия коллоидных частиц . . . . .	678
III. Свободная энергия заряженных частиц в растворе электролита . . . . .	685
IV. Учет монослойной адсорбции . . . . .	697
V. Обратимый характер дальней агрегации . . . . .	700
VI. Термодинамическая концепция Лэнгмюра процессов коацервации и коагуляции . . . . .	703
VII. Образование и устойчивость периодических коллоидных структур . . . . .	705
VIII. Мицеллярные растворы . . . . .	709
IX. Образование и устойчивость жидких пленок . . . . .	711
X. Взаимодействие неодинаковых поверхностей . . . . .	714
XI. Заключение . . . . .	714

### I. ВВЕДЕНИЕ

Впервые коллоидные системы, или коллоиды, стали объектом систематического изучения в середине XIX века. В то время их рассматривали как обычные растворы особых клееобразных веществ — отсюда и происхождение термина «коллоидный раствор». Только тогда, когда были поняты фундаментальные отличия коллоидных систем от истинных растворов, учение о коллоидах стало самостоятельной наукой. По традиции она до сих пор называется коллоидной химией; это связано с бытовавшим ранее мнением, что все отличия коллоидных растворов от обычных обусловлены природой «коллоидных веществ», а также с тем, что исследования вели главным образом химики. Однако по мере развития исследований все в большей степени выявлялись и становились предметом изучения различия между обычными и коллоидными растворами. Эти различия в основном носили физический, иногда физико-химический характер. Не случайно ряд крупнейших работ при исследовании коллоидных систем был выполнен физиками: Гельмгольцем, Эйнштейном, Дебуром, Лэнгмюром, Гиббсом, Берналом, Онзагером, Кирквидом, Релеем, Перреном, Смолуховским, Гуи, Челманом, Дебаем и др. Поэтому в на-

стоящее время традиционный термин «коллоидная химия», по существу, устарел и все больше используется термин «наука о коллоидах».

Основное отличие коллоидных систем от истинных растворов заключается в том, что кинетические единицы первых — коллоидные частицы — состоят в общем случае из большого, достаточно неопределенного числа молекул и обладают в первом приближении свойствами фазы, отделенной от соседней фазы (дисперсионной среды) сильно развитой поверхностью раздела. Отсюда становится понятной огромная роль поверхностных явлений на границе частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды: образование двойного ионного слоя и ионный обмен, электро-кинетические явления, адсорбция. Без рассмотрения роли поверхностных явлений наука о коллоидах была бы полностью лишена теоретических основ\*. Часто проводят различие между коллоидами и грубодисперсными системами: суспензиями, эмульсиями. Однако это различие крайне условно, зависит от размера частиц или величины межфазной поверхности и носит главным образом количественный характер.

Все сказанное позволяет определять науку о коллоидах как физико-химию дисперсных систем, или систем с развитой поверхностью раздела фаз, неразрывно связанную с физикохимией поверхностных явлений. В отличие от учения о растворах фундаментальной проблемой этой науки является проблема устойчивости. Важность этой проблемы определяется тем, что большей частью коллоидные системы не находятся в состоянии термодинамического равновесия и достаточная устойчивость коллоидной системы есть условие ее существования как таковой.

В отличие от растворов состояние коллоидной системы может меняться двумя существенно различными способами — или путем растворения одних частиц и роста других, относительно более устойчивых, или путем слипания, но не слияния (коалесценции), «первичных» частиц и образования агрегатов с прослойками или без прослоек дисперсионной среды между частицами. Условием равновесия коллоидной системы относительно процессов первого типа, т. е. условием устойчивости (постоянства) дисперсного состава, служит минимальное значение свободной энергии системы по отношению к распределению частиц по размерам — условие термодинамического равновесия.

Условие равновесия системы относительно процессов второго типа (агрегативная устойчивость) требует существования таких сил отталкивания между сближающимися частицами, которые способны помешать их слипанию под действием сил молекулярного притяжения. Общее условие термодинамического равновесия при этом может и не выполняться. Признаком агрегативной устойчивости, или агрегационного равновесия системы служит неизменность распределения агрегатов по числу «первичных» частиц в них. В простейшем случае равновесие может отвечать отсутствию агрегатов.

В случае туманов и «незащищенных» эмульсий беспрепятственное слипание частиц может сопровождаться или не сопровождаться слиянием. В первом случае следует говорить о нарушении устойчивости дисперсионного состава, но не агрегативной устойчивости.

Впервые условие термодинамического равновесия частиц, окруженных двойными электрическими слоями, рассмотрел Марх<sup>1</sup>. Однако он неправильно поставил вопрос о термодинамическом равновесии по отношению к процессу изменения дисперсности без нарушения монодисперс-

\* Показателем роли поверхностных явлений в коллоидной науке служат названия международных журналов и полупериодических изданий, а также институтов: (Journal of Colloid and Interface Science; Advances in Colloid and Interface Science; Institute of Colloid and Interface Science (США); Surface and Colloid Science, ed. E. Matijević).

ности, т. е. с сохранением у всех частиц одинаковой кривизны поверхности. Между тем при учете влияния различия кривизны частиц на величину их химического потенциала такое состояние (во всяком случае для частиц, содержащих один компонент, растворимый в дисперсионной среде) лабильно. Рассматривать же возможность или невозможность процесса, при котором эта лабильность сохраняется, лишено смысла. Это все равно, что рассматривать с позиции термодинамики возможность качения шара по натянутому канату. Второй ошибкой Марха было непонимание того, что рассматриваемое им основное термодинамическое условие имеет отношение не к агрегативной устойчивости, а только к устойчивости дисперсного состава.

В том случае, когда выполняется общее условие термодинамического равновесия по отношению к изменениям дисперсного состава системы, возможность образования агрегатов, частицы в которых отделены друг от друга тонкими прослойками дисперсионной среды, не исключается. Однако реализуется ли эта возможность и если да, то в каком состоянии при этом находится система — метастабильном, стабильном или лабильном, — вопросы, которые необходимо решать для каждого конкретного случая путем более детального рассмотрения.

Таким образом, следует различать два специфических вида устойчивости коллоидных систем, отсутствующие у истинных растворов, — устойчивость дисперсного состава и устойчивость агрегатного состава, или агрегативная устойчивость. Конечно, если агрегация сопровождается коалесценцией частиц, то агрегативная неустойчивость влечет за собой и неустойчивость дисперсного состава. Существование двух видов устойчивости коллоидных систем служит одним из проявлений фундаментального, качественного отличия их от истинных растворов, в отношении которых понятия устойчивости дисперсного состава и агрегативной устойчивости лишены смысла. Вместе с тем можно рассматривать и третий вид устойчивости, общий для истинных растворов и коллоидов. Это устойчивость по отношению к разделению системы на две фазы или, в случае коллоидов, квазифазы, которые различаются концентрацией кинетических единиц — молекул или коллоидных частиц, — а также, возможно, их расположением \*.

В нашем обзоре основное внимание уделено агрегативной устойчивости, изменения которой обычно протекают значительно быстрее, чем изменения дисперсного состава, и поэтому чаще имеют практическое значение. Важное значение имеет характер устойчивости агрегатного состава. Если не соблюдено условие постоянства дисперсного состава, но меняется он весьма медленно, постоянство агрегатного состава следует назвать частичным равновесием, так как при нем соблюдается только часть условий равновесия. Агрегационное равновесие в этом случае может быть только времененным и неизбежно будет меняться по мере изменения дисперсного состава в прямой функциональной зависимости от него. Исключение составляют системы, в которых из-за действия больших сил отталкивания агрегаты отсутствуют. Равновесие в таких системах может сохраняться и в процессе изменения дисперсного состава, по крайней мере до тех пор, пока размеры части частиц не приблизятся к молекулярным размерам, что облегчит им преодоление сил отталкивания со стороны других частиц. Во всяком случае агрегативную устойчивость можно рассматривать независимо от возможной неустойчивости

\* Рассматривая различные виды устойчивости коллоидных систем, мы не касаемся кинетической, или седиментационной, устойчивости, проявляющейся в наличии седиментационно-диффузионного равновесия в системе.

дисперсного состава, игнорируя изменения последнего, если они происходят достаточно медленно.

Агрегативная устойчивость, когда она с этой оговоркой осуществляется, может быть двоякого рода. Во-первых, она может быть обусловлена медленностью процесса коагуляции (или медленностью процесса распада агрегатов), и тогда ее природа — чисто кинетическая. Агрегационное квазиравновесие в этом случае можно отнести к разряду замороженных или заторможенных неравновесных состояний (но отнюдь не метастабильных равновесий). Во-вторых, строгое постоянство агрегатного состава может осуществляться в том случае, когда процессы агрегации уравновешиваются противоположными процессами дезагрегации. Как будет изложено далее (стр. 702), равновесия такого рода могут нарушаться и вследствие возникновения более крупных агрегатов; в этом случае можно говорить о метастабильном равновесии.

В качестве особого случая следует рассматривать критические эмульсии и мицеллярные растворы (см. гл. VIII), термодинамически вполне равновесные коллоидные системы, в которых одновременно соблюдаются условия постоянства дисперсного состава и отсутствия агрегатов.

Отдельного обсуждения заслуживают равновесные периодические коллоидные структуры, образуемые, например, вирусом табачной мозаики или сферическими частицами латекса. Это будет сделано далее (см. гл. VII) при рассмотрении вопроса о равновесиях в коллоидных системах типа фазовых равновесий в обычных растворах.

Изложенное выше основано на самых общих положениях и служит только для внесения ясности в вопрос о понятии устойчивости коллоидных систем. Получить достаточно конкретные выводы о природе устойчивости и ее закономерностях на основе только подобных общих рассуждений, однако, невозможно; для получения конкретных выводов необходимо конкретизировать физическую постановку задачи, пусть даже ценой отказа от общности выводов. На этот плодотворный путь коллоидная наука вступила около 40 лет назад, в результате чего получила развитие, всеобщее признание и применение физическая теория устойчивости лиофобных коллоидов.

## II. ИОННО-ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Изложим вкратце пройденный коллоидной наукой путь, останавливаясь на тех моментах, которые либо мало известны, либо неправильно, в ущерб приоритету советских ученых, изложены во многих монографиях и статьях\*.

Уже давно<sup>2-5</sup> была замечена чувствительность ряда коллоидных систем, например золей металлов, к электролитам. Коагулирующие концентрации электролитов для них малы и резко падают с ростом заряда противоиона<sup>6-8</sup>. Коллоидные системы этого класса были названы лиофобными, или электроократическими. К другому классу были отнесены коллоидные системы, коагулирующие только при высоких (порядка молярных) концентрациях электролитов, мало зависящих от рода противоионов. Значительная часть таких систем, названных лиофильными коллоидами, оказалась впоследствии истинными растворами полимеров, частицы которых (макромолекулы) не имеют поверхности раздела с растворителем. Их перестали относить к коллоидным системам, поскольку фундаментальным признаком последних является существование поверхности раздела. Однако осталось много коллоидных систем, которые, не

\* Например, в известной книге<sup>85</sup>, выпущенной под редакцией Кройта.

будучи истинными растворами, все же достаточно устойчивы к действию электролитов. Следует подчеркнуть, что один и тот же колloid, в зависимости от состояния поверхности его частиц, определяемого адсорбцией поверхностно-активных молекул или ионов, может терять или приобретать чувствительность к электролитам<sup>9, 10</sup>. Поэтому пожалуй правильнее говорить не о лиофобных и лиофильных коллоидных системах, а о лиофобном или лиофильном их состоянии. Существуют также коллоидные системы, например гидрозоли поликремневой кислоты, которые не содержат поверхностно-активных молекул или ионов и при этом сравнительно мало чувствительны к электролитам.

Давно было замечено, что устойчивость лиофобных коллоидов, как правило, коррелирует с электрофоретической подвижностью частиц, указывающей на их заряд<sup>11–15</sup>. Рассматривая силы отталкивания между заряженными частицами как причину их агрегативной устойчивости, некоторые авторы пытались, следуя Фрейндлиху<sup>16</sup>, объяснить действие электролитов снижением заряда под влиянием адсорбции ионов противоположного знака. Наряду с этим представлением, Кройт ввел гипотезу о сольватации, как о втором кроме заряда факторе устойчивости<sup>17, 18</sup>, объясняющем свойства лиофильных коллоидов. Все эти представления, оставаясь в основном качественными, были совершенно недостаточны для создания полноценной теории устойчивости коллоидов, с четко сформулированными физическими основами.

Перелом в состоянии вопроса наступил тогда, когда, во-первых, была поставлена более узкая задача: выяснение механизма устойчивости и коагуляции лиофобных систем; во-вторых, за основу было принято рассмотрение баланса сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания между частицами. В качественной форме эти силы, как определяющие устойчивость лиофобных коллоидов, рассмотрели Кальман и Вильштетер<sup>19</sup>. Попытка перейти к количественному учету этих сил принадлежит Гамакеру<sup>21, 22</sup>. Он (и независимо от него Дебур<sup>20</sup>), суммируя выражения Лондона для энергии парного взаимодействия между всеми молекулами двух пластин или сфер, а также дисперсионной среды, нашел выражение для энергии молекулярного взаимодействия коллоидных частиц в функции их радиусов и толщины разделяющей их прослойки. Однако расчеты Гамакера не привели к созданию теории устойчивости, поскольку предложенная им эмпирическая формула<sup>23–25</sup> для энергии электростатического отталкивания в дальнейшем не получила теоретического подтверждения.

Впервые теоретически обоснованный метод расчета силы и энергии взаимодействия коллоидных частиц, зависящих от перекрытия их диффузных ионных атмосфер, дал автор настоящего обзора<sup>26–29</sup>. За основу расчета он взял выражение для пондеромоторного давления  $P$ , приложенного к единице площади поверхности коллоидной частицы

$$P = -\frac{\epsilon}{8\pi} E^2 + p = -\frac{\epsilon}{8\pi} |\text{grad } \varphi|^2 + p, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды;  $\varphi$  — электрический потенциал;  $E$  — проекция вектора напряженности электрического поля у поверхности частицы на нормаль к ней;  $p$  — гидростатическое давление у поверхности, избыточное по сравнению с гидростатическим давлением в области, где электрическое поле отсутствует\*. Значение  $p$  в любом месте удовлетворяет уравнению гидростатического равновесия с учетом элект-

\* Это избыточное давление Лэнгмюра<sup>30</sup> назвал избыточным осмотическим давлением. Фервей и Овербек<sup>31</sup> указывают, что рациональнее называть его избыточным гидростатическим давлением, с чем следует согласиться.

рической силы, действующей на объемный заряд (учет поляризации среды мало меняет конечные результаты):

$$\operatorname{grad} p + \rho \operatorname{grad} \varphi = 0. \quad (2)$$

Согласно уравнению Больцмана, концентрация ионов, а следовательно, и плотность объемного заряда  $\rho$ , является функцией локального значения потенциала  $\varphi$ :

$$\rho = \rho(\varphi). \quad (3)$$

Поэтому из (2) следует:

$$p = A - \int_0^\varphi \rho d\varphi, \quad (4)$$

где постоянная интегрирования  $A$  не зависит от координат и по определению  $p$  равна нулю. В то случае, когда на поверхности частиц задано значение потенциала  $\varphi = \varphi_0$ , значение  $p$  одинаково на всех участках поверхности, внутренних и внешних. Поэтому равнодействующая гидростатических давлений на каждую частицу, независимо от ее формы, равна нулю, и равнодействующая пондеромоторных сил определяется суммированием векторно-максвелловских натяжений  $(\epsilon/8\pi)E^2 = f'$ , приложенных к различным участкам поверхности. Как известно, максвелловские натяжения  $f'$  следует дополнить электрострикционным числом  $f''$ :

$$f'' = \frac{1}{8\pi} E^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \rho. \quad (5)$$

Однако из теории электричества<sup>32</sup> известно, что это дополнение не меняет полной пондеромоторной силы, действующей на тела, погруженные в жидкую или газообразную среду. Это объясняется тем, что электрострикционные члены одновременно должны быть внесены и в уравнение (2) и вызвать такое изменение гидростатического давления  $p$ , действующего вблизи поверхности, которое как раз компенсирует изменение натяжения Максвелла. Из сказанного видна грубая ошибочность работы Бабчина<sup>33</sup>, в которой сделана попытка путем введения электрострикционных членов изменить основы теории устойчивости лиофобных коллоидов. Критика этой работы была дана автором данного обзора<sup>34, 35</sup>, а также Левиным<sup>36</sup>.

Значение  $E$  у различных участков поверхности частиц, если плотности поверхностного заряда не заданы, должно определяться (для случая симметричного электролита) интегрированием уравнения Пуассона — Больцмана:

$$\frac{4\pi}{\epsilon} \rho = \Delta \varphi = a \sinh \alpha \varphi, \quad (6)$$

в котором

$$a = \frac{8\pi}{\epsilon} zec, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{ze}{kT}, \quad (8)$$

здесь  $e$  — заряд электрона,  $c$  — концентрация электролита (в  $\text{г-экв}/\text{см}^3$ ) за пределами двойных ионных слоев,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $z$  — заряд иона,  $\Delta$  — оператор Лапласа, означающий, что от величины  $\varphi$  берется сумма вторых производных по координатам:

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}.$$

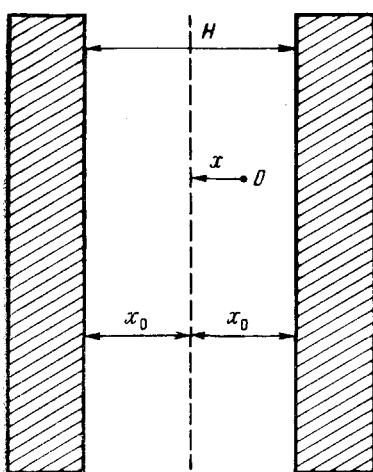


Рис. 1

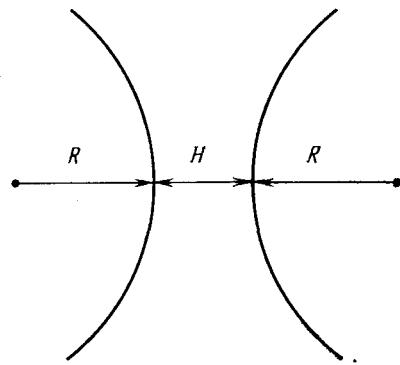


Рис. 2

Рис. 1. К распределению потенциала в прослойке электролита

Рис. 2. Взаимодействие двух равных сфер

В такой общей постановке вычисление ионно-электростатического взаимодействия частиц представляет огромные математические трудности, даже для двух одинаковых сферических частиц.

Дерягин<sup>26-29</sup> рассмотрел сначала более простой случай взаимодействия двух параллельных пластин, размеры которых настолько больше разделяющего их зазора  $H$ , что краевыми эффектами можно пренебречь (рис. 1). Он ограничился вначале случаем малых потенциалов, удовлетворяющих условию:

$$\frac{ze\varphi}{kT} \ll 1. \quad (9)$$

В этом случае уравнение (6) можно приближенно написать в виде:

$$\Delta\varphi = \kappa^2 \varphi, \quad (10)$$

где  $\kappa$  — обратная величина эффективной толщины  $d$  ионных атмосфер, равная

$$\kappa = \frac{1}{d} = \sqrt{aa} = \sqrt{\frac{8\pi e^2 z^2 c}{\epsilon kT}}. \quad (11)$$

В общем случае произвольного ионного состава вместо  $cz^2$  следует подставить ионную силу, равную  $\frac{1}{2}\sum z_i^2 c_i$ , где  $c_i$  — концентрация (в г-ион/см<sup>3</sup>) ионов с зарядом  $z_i$ . При интегрировании уравнения (10) было принято, что на поверхностях пластин соблюдается условие постоянства потенциала  $\varphi$ , независимо от толщины прослойки  $H$ :

$$\varphi = \varphi_0; \quad (12)$$

Распределение потенциала между пластинами имеет вид:

$$\varphi = \varphi_0 \frac{ch \kappa x}{ch \kappa x_0}, \quad (13)$$

где  $x$  — расстояние от плоскости симметрии внутри прослойки до точки 0, в которой потенциал имеет искомое значение  $\varphi$ , а  $x_0 = H/2$ .

Снаружи пластины распределение потенциала имеет вид:

$$\varphi = \Phi_0 e^{-\kappa x'}, \quad (14)$$

где  $x'$  — расстояние от внешних поверхностей пластин. Из уравнений (1), (13) и (14) следует, что максвелловские напряжения, действующие на участках внутренней поверхности пластин, равны:

$$f_i = \frac{\epsilon}{8\pi} \kappa^2 \Phi_0^2 \operatorname{th}^2 \kappa x_0, \quad (15)$$

а на участках наружной поверхности:

$$f_0 = \frac{\epsilon}{8\pi} \kappa^2 \Phi_0^2. \quad (16)$$

Разность этих напряжений направлена во внешнюю сторону и равна, согласно сказанному выше, силе отталкивания пластин  $N$  на единицу площади:

$$f_0 - f_i = N = \frac{\epsilon}{8\pi} \kappa^2 \Phi_0^2 \cdot \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \kappa x_0}; \quad (17)$$

Интегрируя обе части уравнения (17) по  $x_0$ , можно получить значение энергии взаимодействия пластин на единицу площади:

$$U_e = \frac{\epsilon}{4\pi} \kappa \Phi_0^2 \left[ 1 - \operatorname{th} \left( \kappa \frac{H}{2} \right) \right]. \quad (18)$$

Применимально к рассматриваемому одномерному случаю уравнение (2) принимает вид:

$$\frac{dp}{dx} + \rho \frac{d\varphi}{dx} = 0. \quad (19)$$

Заменяя  $\rho$  на  $-(\epsilon/4\pi)(d^2\varphi/dx^2)$  и интегрируя уравнение (19), получим:

$$p = \frac{\epsilon}{8\pi} E^2 + C, \quad (20)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (1), давление отталкивания, даже если потенциал поверхности пластины меняется при их сближении, можно вычислять, беря разность значений постоянной  $C$  между пластинами и снаружи, где  $C=0$ . Поэтому достаточно найти значение  $C$  между пластинами. Проще всего для этого взять точку в плоскости симметрии между пластинами, где  $E=0$ . Тогда

$$N \equiv C = p_m = - \int_0^{\Phi_m} \rho d\varphi, \quad (21)$$

где  $\Phi_m$  — потенциал в плоскости симметрии.

Таким образом, сила отталкивания пластин (расклинивающее давление их прослойки) равна избыточному гидростатическому давлению в плоскости симметрии. Подставляя в уравнение (21) вместо  $\rho(\varphi)$  выражение, полученное с помощью уравнения Пуассона — Больцмана (6), получим, что  $p_m$  равно избыточному осмотическому давлению ионов, в предположении применимости закона Вант Гоффа (без поправки Дебая — Хюкеля). Это и дало повод Лэнгмюру в аналогичном случае

смачивающих пленок отождествить  $N$  с избыточным осмотическим давлением ионов в точках, где  $E=0$ . Но, как мы указывали, это по сути неправильно, так как выражение (21) равно избыточному осмотическому давлению только для крайне низких концентраций электролита.

В случае одинаково заряженных поверхностей расклинивающее давление можно выразить через потенциал  $\varphi_m$ , что представляет ряд преимуществ в математическом отношении. Обобщение формулы (21) на случай взаимодействия одинаково по абсолютной величине заряда, но разноименно заряженных сферических частиц, будет дано ниже.

Переход от взаимодействия плоских к взаимодействию сферических частиц в статьях<sup>28-29</sup> осуществлен с помощью преобразования, предложенного ранее Дерягиным<sup>37</sup>:

$$K = GU(H), \quad (22)$$

где  $K$  — любой природы сила взаимодействия (относящаяся к разряду консервативных) выпуклых поверхностей, радиусы кривизны которых много больше эффективных радиусов действия силы (в данном случае удвоенных толщин двойных ионных слоев),  $G$  — геометрический фактор, зависящий от радиусов кривизны нормальных сечений поверхностей вблизи зоны сближения,  $U$  — энергия взаимодействия плоских поверхностей той же природы, разделенных плоскогармонической прослойкой той же среды толщиной  $H$ , равной кратчайшему расстоянию между рассматриваемыми выпуклыми поверхностями (рис. 2).

В простейшем случае двух равных сфер радиуса  $R$

$$G = \pi R. \quad (23)$$

Для этого случая из уравнений (18), (15), (16) следует:

$$K = \frac{\epsilon}{4} R \Phi_0^2 \left[ 1 - \operatorname{th} \left( \kappa \frac{H}{2} \right) \right]. \quad (24)$$

Отсюда интегрированием по  $H$  было получено выражение для энергии взаимодействия сферических частиц:

$$U(H) = \int_H^\infty K dH = \frac{\epsilon}{2} R \Phi_0^2 \ln \left( 1 + e^{-\kappa H} \right). \quad (25)$$

Чтобы оценить, насколько рассчитанное отталкивание способно стабилизировать колloid, Дерягин использовал формулу для скорости медленной коагуляции, выведенную Фуксом<sup>38</sup> с целью учета влияния зарядов на скорость коагуляции аэрозолей:

$$\nu = \frac{4\pi D c^2}{\int_0^\infty \left[ e^{-\frac{U(H)}{kT}} / (2R + H)^2 \right] dH}, \quad (26)$$

где  $\nu$  — число актов агрегации в единице объема за единицу времени,  $D$  — коэффициент броуновской диффузии коллоидных частиц,  $c$  — их численная концентрация. При выводе формулы (26) предполагалось, что сближение вплоть до контакта приводит к необратимой агрегации, причем силами молекулярного дальнодействия пренебрегали. Отсюда введенный Дерягиным коэффициент стабилизации описывается выражением

$$J = \frac{\nu_0}{\nu} = \int_0^\infty e^{-\frac{U(H)}{kT}} \frac{2R}{(2R + H)^2} dH, \quad (27)$$

где  $v_0$  — значение  $v$  при  $U(H) = 0$ , т. е. при отсутствии сил отталкивания. Позднее величина  $J$  была названа коэффициентом замедления.

В работах<sup>39, 40</sup> уравнение (25) было дополнено членом, определяющим энергию притяжения частиц за счет вандерваальсовых сил и принял вид

$$U(H) = \frac{\varepsilon R \varphi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa H_0}) - \frac{AR}{12H}, \quad (28)$$

где  $A$  — константа Гаммакера. Анализ уравнения (28) в работах<sup>39, 40</sup> показывает, что при значениях безразмерного параметра

$$m = \frac{1}{6} \frac{A\kappa}{\varepsilon \varphi_0^2} < 0,3 \quad (29)$$

функция  $U(H)$  имеет неглубокий минимум и слева от него максимум, высота которого быстро растет с дальнейшим уменьшением параметра  $m$  (рис. 3).

Подставляя выражение (28) в (27), можно показать, что значение коэффициента  $J$  велико, если

$$\frac{\varepsilon \varphi_0^2}{A\kappa} > 1. \quad (30)$$

Этот критерий выведен для  $R \gg d$  и для низких концентраций электролита, при которых приложимы уравнения (6) и (10), при условии что безразмерный потенциал поверхности частиц, соответствующий порогу коагуляции, достаточно мал, т. е. соблюдается соотношение (9).

Критерий (30) является модификацией и уточнением эмпирического правила Эйлерса и Корфа<sup>41, 42</sup>. Он хорошо согласуется с работой Павица<sup>43</sup>, в которой наблюдения устойчивости сопровождались измерениями электрокинетического потенциала  $\zeta$ .

Подстановка электрокинетического потенциала  $\zeta$  вместо  $\varphi_0$  в соотношение (30) допустима в первом приближении при низких концентрациях электролита. Критерий (30) в видоизмененной форме<sup>44, 45</sup> оказался применим также к установлению границы флотируемости естественно гидрофобных минералов<sup>46-48</sup>.

Неудобством практического применения критерия (30) является то, что в него входит помимо концентрации (определяющей значения  $\kappa$ ) второе неизвестное,  $\varphi_0$ , которое к тому же затруднительно точно измерять.

В статьях Дерягина<sup>26-29</sup> был рассмотрен также другой предельный случай устойчивости лиофобных коллоидов, отвечающих условию

$$R \ll d, \quad (31)$$

которое реализуется или для высокодисперсных систем, или при очень низкой ионной силе. Если учитывать вандерваальсово взаимодействие, то вместо (30) следует записать критерий устойчивости (условие существования максимума на кривой  $U(H)$ ) в таком виде:

$$\frac{\varepsilon R \varphi_0^2}{A} > 1. \quad (32)$$

Для обеспечения достаточно большого превышения максимума  $U(H)$  над энергией броуновского движения необходимо выполнение дополнитель-

тельного условия:

$$\frac{\varepsilon R \varphi_0^2}{kT} > 20, \quad (33)$$

которое при малых значениях  $A$  может быть нарушено раньше, чем условие (32).

Любое из условий (32), (33) неизбежно нарушается для малых значений  $K$ , т. е. для высокодисперсных систем, что и наблюдается в действительности. Барьеры, препятствующие как агрегации, так и дезагрегации частиц, постепенно снижаются по мере перехода от коллоидно-дисперсных систем к истинным растворам, в которых они имеют величину порядка энергии броуновского движения или меньше.

### III. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Первые работы автора настоящего обзора по теории устойчивости были ограничены условием (9), т. е. условием малости потенциала  $\varphi_0$ . Снятие этого ограничения и переход от уравнения (10) к неупрощенному уравнению (6) был сопряжен только с расчетными условиями и составил предмет дальнейшей работы<sup>49–53</sup>. Однако установление правильных физических основ для расчета взаимодействия частиц при перекрытии их двойных ионных слоев и строгий учет сил Ван-дер-Ваальса оказались далеко не тривиальными задачами, о чем свидетельствуют ошибки, допущенные Левиным<sup>54–57</sup>, Коркиллом и Розенхидом<sup>58</sup> в публикациях 1939 г.

Эти авторы поставили первоочередной задачей расчет свободной энергии коллоидных частиц. Зная зависимость свободной энергии от расстояния между частицами и беря ее производную по расстоянию, можно найти при определенном приближении и силу взаимодействия. Многие последователи этих авторов в первую очередь уделяли внимание расчету свободной энергии системы заряженных частиц в растворах электролита. Фервей, Овербек, обосновывая преимущества этого способа расчета взаимодействия коллоидных частиц, писали<sup>59</sup>: «Серьезные трудности возникают при последующем интегрировании (силы отталкивания) по расстоянию даже в случае двух плоских двойных слоев. Действительно, сила в последнем случае не является простой функцией расстояния между пластинами, поэтому ее интегрирование необходимо проводить численными или графическими методами. Ввиду этих трудностей, мы исследовали другой, более прямой путь: определение свободной энергии...».

С этими соображениями нельзя согласиться прежде всего потому, что интегрирование силы взаимодействия можно в весьма общих предположениях производить аналитически, в частности, для случая независимости потенциала от расстояния между поверхностями и для случая независимости от расстояния плотности поверхностного заряда частиц<sup>60–62</sup>. Если было бы нельзя аналитически проинтегрировать выражение для силы, то было бы невозможно получить это выражение и через производную от свободной энергии. Принципиальные же преимущества «силового метода» следующие:

1. Выражение для силы взаимодействия можно получить весьма просто и строго из общих и строгих положений электростатики и гид-

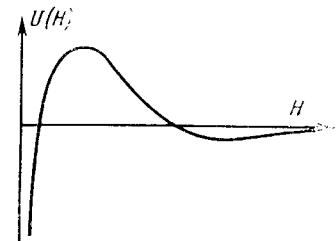


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия двух частиц  $U$  от расстояния  $H$

ростатики, используя известное выражение для пондеромоторных сил в электрическом поле.

2. Это выражение не зависит от того, как меняется потенциал или заряд поверхности с расстоянием между частицами, и, следовательно, носит более общий и фундаментальный характер.

3. В это выражение легче ввести корректизы, учитывающие влияние диэлектрического насыщения, плотного слоя ионов, зеркальных сил и дискретности ионов, проникновения электрического поля внутрь частиц.

Как показала история расчетов свободной энергии двойных слоев частиц, установление даже физических основ этих расчетов натолкнулось на большие трудности как принципиального, так и математического порядка и было чревато многими ошибками и неясностями. Помимо этого, выражение для свободной энергии, в противоположность выражению для силы взаимодействия, зависит от механизма заряжения поверхности частиц и имеет различный вид, например, в двух предельных случаях, когда от толщины прослойки не зависит либо потенциал частиц, либо плотность поверхностного заряда. Особенно сложно рассчитывать свободную энергию в случае, когда при сближении частиц их поверхность становится неизопотенциальной и электрическое поле проникает внутрь коллоидных частиц.

Поэтому для теории взаимодействия коллоидных частиц и основанной на ней теории устойчивости коллоидов излишне рассчитывать свободную энергию системы, а несравненно проще пользоваться непосредственно значением силы отталкивания частиц.

Однако свободная энергия частиц или электродов, погруженных в раствор электролита, имеет самостоятельный интерес. История развития ее расчетов весьма поучительна и заслуживает критического рассмотрения.

Как упомянуто выше, в статьях Левина<sup>54-57</sup>, Коркила и Розенхайда<sup>58</sup> содержалось неправильное выражение для свободной энергии двойных ионных слоев и, как следствие, энергии взаимодействия частиц при перекрытии их ионных атмосфер. Из выведенных формул вытекало, что одинаково заряженные частицы на больших расстояниях должны притягиваться, т. е. получился качественно неверный результат. В работах Дерягина<sup>63, 64</sup> (1940 г.) вскрыт корень ошибки и указаны два правильных метода определения свободной энергии заряженных частиц в растворе электролита, приводящие к тем же выражениям для сил взаимодействия, которые были найдены в более ранних его работах<sup>26, 27</sup>.

Первый метод, чисто термодинамический, исходит из выражения для дифференциала свободной энергии системы заряженных шаров, погруженных в раствор электролита. Для простоты допустим, что поверхность каждого шара изопотенциальна и что каждый из них несет заданный заряд  $e_i$ , не меняющийся вследствие идеальной поляризуемости поверхности. В дальнейшем будет показано, что совмещение требований изопотенциальности поверхности и постоянства суммарного заряда может выполняться только приближенно\*. Более строга трактовка, предполагающая, что на поверхности каждой частицы задано постоянное значение потенциала, а заряд может меняться при перекрытии ионных атмосфер сближенных частиц. Такая трактовка отвечает другому предельному случаю — случаю идеальной неполяризуемости поверхностей частиц, и приближенно реализуется, если потенциал определяется адсорбированными ионами при чрезвычайно высокой специфической энергии ад-

\* Впрочем, результаты зависят и от того, где проведена поверхность, отделяющая заряд поверхности от диффузной ионной атмосферы.

сорбции. Итак, напишем выражение для свободной энергии системы:

$$d\Phi = \sum \varphi_i d e_i - \sum (X_i d x_i + Y_i d y_i + Z_i d z_i), \quad (34)$$

где  $\varphi_i$ ,  $e_i$  — соответственно потенциал и заряд  $i$ -той сферической частицы,  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  — ее координаты,  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$  — компоненты действующих на нее внешних сил. Заряды и координаты частиц, определяющие состояние системы, когда она находится в равновесии, являются полным набором ее обобщенных координат, если поверхность каждой частицы изопотенциальна и неполяризуема.

Членов, соответствующих зарядам ионных атмосфер, вводить в (34), как это сделал Левин, не следует, потому что координаты ионов, образующих ионные атмосфера, в отличие от координат частиц при нашем подходе, являются зависимыми и устанавливаются в результате теплового равновесия. Интегрируя (34) при закрепленных положениях частиц, получаем:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum \int_0^{e_i} \varphi_i d e_i; \quad (35)$$

где  $\Phi_0$  — свободная энергия, соответствующая состоянию системы с неизаряженными и не взаимодействующими между собой частицами, и потому от координат не зависящая. Следовательно, часть свободной энергии, которая связана с силами взаимодействия, равна:

$$F_e = \sum \int_0^{e_i} \varphi_i d e_i. \quad (36)$$

Производные от  $F_e$  по расстояниям между частицами при  $e_i = \text{const}$  дают силы взаимодействия между ними, а работа сближения частиц из бесконечности согласно (36) равна:

$$A = F_e - F_\infty = \sum \int_0^{e_i} (\varphi_i - \varphi_\infty) d e_i. \quad (37)$$

Для малых потенциалов, когда значения  $\varphi_i$  и  $e_i$  пропорциональны друг другу, вместо уравнения (36) получим:

$$F_e = \frac{1}{2} \sum \varphi_i e_i. \quad (38)$$

Свободную энергию  $F_e$  можно выразить через электрические поля в ионных атмосферах. Дифференцируя уравнение (36) при постоянных значениях  $\varphi_i$  и  $e$ , выражая  $de_i$  через значения  $d\varphi/dn$  у поверхности \*, получим:

$$dF_e = \frac{\varepsilon}{4\pi} \int \varphi d \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) dS, \quad (39)$$

где  $n$  — координата вдоль нормали к поверхности  $i$ -той частицы,  $dS$  — элемент поверхности; интегрирование распространяется на поверхность всех частиц.

\* Предполагается, что полей внутри частицы нет, например, в силу изопотенциальности поверхностей.

Далее, преобразуя это выражение с помощью теоремы Грина и уравнения Пуассона, получим:

$$dF_e = \frac{\epsilon}{4\pi} \int \left[ \frac{\partial \phi}{\partial x} d\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial \phi}{\partial y} d\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial \phi}{\partial z} d\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) \right] d\mathbf{r} - \int \phi d\rho dv; \quad (40)$$

интегралы берутся по всему объему электролита (где  $\phi$  или  $\text{grad } \phi$  отличны от нуля). Интегрируя выражение (40), получим:

$$F_e = \frac{\epsilon}{8\pi} \int |\text{grad } \phi|^2 dv - \int_0^{\rho} \int \phi d\rho dv. \quad (41)$$

Стоящий во втором члене правой части уравнения (41) интеграл  $\int_0^{\rho} \phi d\rho$  легко берется, если использовать зависимость  $\rho$  от  $\phi$ , выражаемую уравнением Пуассона — Больцмана (6). При использовании упрощенного уравнения (10), применимого для малых потенциалов, уравнение (41) получит вид:

$$F_e = \frac{\epsilon}{8\pi} \int |\text{grad } \phi|^2 dv + \kappa^2 \int \phi^2 dv. \quad (42)$$

Второй член, введенный в работе Дерягина<sup>63</sup>, отсутствует в уравнении Левина<sup>54, 55</sup>, что объясняет получение Левиным неправильного выражения для сил взаимодействия. В работе<sup>63</sup> указано также, что свободная энергия заряженных частиц удовлетворяет уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$F_e - T \frac{\partial F_e}{\partial T} = U_e = \left( \epsilon + T \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \frac{\int |\text{grad } \phi|^2}{8\pi} dv, \quad (43)$$

где  $U_e$  — полная внутренняя энергия, инкремент полной электрохимической энергии, зависящий от электрического поля. Приводим вывод уравнения (43) для простейшего случая проводящих частиц, заряды которых заданы. Обозначая зависящую от изменения температуры вариацию величин через  $\delta$  и применяя теоремы Пуассона и Грина, из уравнения (41), получим:

$$\begin{aligned} \delta F_e &= \frac{\delta \epsilon}{8\pi} \int |\text{grad } \phi|^2 dv - \frac{1}{4\pi} \int \phi \delta \Delta \phi dv - \\ &- \int \phi \delta \rho dv - \int dv \int_0^{\rho} \delta \Phi_{\rho} d\rho \frac{1}{4\pi} \phi \int \epsilon \delta \left( \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS \end{aligned} \quad (44)$$

где  $\partial \phi / \partial n$  — производная до внешней нормали к поверхности частицы,  $dS$  — элемент ее поверхности. В предпоследнем члене правой части подынтегральная величина  $\delta \Phi_{\rho}$ , где  $\Phi_{\rho}$  есть функция  $\rho$  и  $T$ , берется при постоянном значении  $\rho$ . Из уравнения Пуассона получим:

$$\frac{1}{4\pi} \delta (\epsilon \Delta \phi) + \delta \rho = 0. \quad (45)$$

Условие постоянства полного заряда каждой частицы дает:

$$\int \delta \left( \epsilon \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS = 0. \quad (46)$$

С помощью (45) и (46) выражению для  $\delta F_e$  можно придать вид:

$$\delta F_e = \frac{\delta e}{8\pi} \int |\operatorname{grad} \varphi|^2 dv + \frac{\delta e}{4\pi} \int \varphi \Delta \varphi dv - \int dv \int \delta \varphi_\rho d\rho + \frac{\delta e}{4\pi} \int \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial n} dS.$$

Применение теоремы Грина дает:

$$\delta F_e = -\frac{\delta e}{8\pi} \int |\operatorname{grad} \varphi|^2 dv - \int dv \int \delta \varphi_\rho d\rho; \quad (47)$$

отсюда:

$$\frac{dF_e}{dT} = -\frac{d\epsilon}{dT} \cdot \frac{1}{8\pi} \int |\operatorname{grad} \varphi|^2 dv - \int dv \int \frac{d\varphi_\rho}{dT} d\rho. \quad (48)$$

Уравнение Больцмана связывает  $\rho$  и  $\varphi$  соотношением вида:

$$\rho = \omega\left(\frac{\varphi}{T}\right). \quad (49)$$

где  $\omega$  некоторая функция от  $(\frac{\varphi}{T})$ .

Следовательно:

$$\varphi = T\omega^{-1}(\rho), \quad (49')$$

откуда

$$\varphi - T \frac{d\varphi_\rho}{dT} = 0. \quad (49'')$$

Учитывая (49), из уравнений (41) и (48) получим уравнение (43).

Покажем теперь, что к значению  $F_e$ , выраженному уравнением (41), приводит также искусственный прием, основанный на рассмотрении воображаемого процесса заряжения ионов и примененный Дебаем к вычислению электрической слагающей свободной энергии сильных электролитов. Указание на то, как правильно\* применять метод Дебая в случае частиц, окруженных ионными атмосферами, содержалось в работах<sup>63, 64</sup>. Аналогичный вывод (с некоторыми отличиями) был дан Казимиrom<sup>65</sup>. Метод Дебая, как известно, состоит в рассмотрении работы воображаемого процесса одновременного заряжения всех ионов, при котором в каждый момент заряды ионов, а также частиц, равны их реальным зарядам, умноженным на параметр  $\lambda$ , меняющийся в процессе заряжения от 0 до 1, но не зависящий от координат рассматриваемого иона. В результате этого плотности зарядов ионных атмосфер должны изменяться пропорционально тому же параметру  $\lambda$ .

Легко показать, что при вычислении работы заряжения, зависящей от зарядов частиц, достаточно принимать во внимание только макроскопическое поле вокруг этих зарядов (т. е. потенциал средней силы), пренебрегая микрополями атмосфер вокруг отдельных ионов, рассматриваемых в теории сильных электролитов Дебая. Тогда элементарная работа  $dA$  заряжения, соответствующая приросту  $d\lambda$  параметра  $\lambda$ , будет равна:

$$dA = \sum \varphi_i e_i d\lambda + \int \varphi_\lambda \rho_\lambda \frac{d\lambda}{\lambda} dv, \quad (50)$$

где  $e_i$  — заряды частиц; индекс  $\lambda$  указывает на принадлежность соответствующих величин к моменту заряжения, отвечающему данному значе-

\* Неправильное применение метода Дебая в этом случае в работах<sup>54–56</sup> привело к значению  $F_e$ ,циальному от нашего и совпадающему со значением, полученным при сохранении в правой части уравнения (41) только первого члена.

нию параметра  $\lambda$ . В случае, если поверхности частиц не изопотенциальны,  $e_i$  означает заряды элементарных участков поверхности частиц и знак суммы  $\Sigma$  должен быть заменен на знак интеграла по поверхности всех частиц. Заряды частиц играют роль, аналогичную зарядам ионов, т. е. поверхности частиц при заряжении ведут себя как идеально поляризующиеся электроды и изменение их зарядов вследствие адсорбции ионов невозможно.

Поэтому можно написать:

$$e_i d\lambda = e_{i\lambda} \frac{d\lambda}{\lambda} = d e_{i\lambda}. \quad (51)$$

Писать же, следуя Левину<sup>54-56</sup>,

$$\rho_\lambda \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} = d\rho_\lambda \quad (52)$$

нельзя, так как прирост плотности зарядов в ионной атмосфере с ростом  $\lambda$  происходит не только вследствие увеличения на  $(d\lambda/\lambda)$  зарядов ионов, входящих в данный момент в состав ионной атмосферы, но и вследствие перераспределения ионов между нею и объемом раствора. Это перераспределение происходит с ростом  $\lambda$  за счет изменения зависящих от заряда ионов констант  $a$  и  $\alpha$ , связывающих согласно уравнению Больцмана концентрацию ионов в двойном слое и потенциал  $\phi$ .

Докажем соотношение:

$$dA = dF_{e\lambda}, \quad (53)$$

где  $F_{e\lambda}$  есть значение  $F_e$  в гипотетическом фиктивном случае, когда заряды уменьшены в  $\lambda$  раз. При вычислении  $dF_{e\lambda}$  необходимо учитывать, что зависимость  $\phi(\rho)$  также модифицирована в силу изменения констант  $a$  и  $\alpha$ , зависящих от  $\lambda$ .

Из уравнения (40) (так же, как было получено уравнение (44), но полагая теперь  $de=0$ ) получим:

$$\begin{aligned} dF_{e\lambda} = & -\frac{\epsilon}{4\pi} \int \varphi_\lambda d\Delta\varphi_\lambda dv - \int \varphi_\lambda d\rho_\lambda dv - \\ & - \int dv \int_0^{\rho_\lambda} d\varphi_\lambda d\rho_\lambda - \frac{\epsilon}{4\pi} \int \varphi_\lambda d\left(\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial n}\right) dS, \end{aligned} \quad (54)$$

или, учитывая уравнения Пуассона и Гаусса,

$$dF_{e\lambda} = - \int dv \int_0^{\rho_\lambda} d\varphi_\lambda d\rho_\lambda + \sum_i \varphi_{i\lambda} d e_{i\lambda}. \quad (55)$$

Учитывая тождество

$$\left(\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial\lambda}\right)_{\rho_\lambda} = - \left(\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial\rho}\right)_\lambda \cdot \left(\frac{\partial\rho_\lambda}{\partial\lambda}\right)_{\varphi_\lambda}, \quad (56)$$

вместо (55) получим:

$$dF_{e\lambda} = \sum_i \varphi_{i\lambda} d e_{i\lambda} + \int dv \int_0^{\rho_\lambda} d\lambda \left(\frac{d\rho_\lambda}{d\lambda}\right)_{\varphi_\lambda} d\varphi_\lambda. \quad (57)$$

Согласно уравнению (6),  $\rho$  зависит от заряда ионов  $z$ , а следовательно, от  $\lambda$  через посредство пропорциональных заряду ионов коэффициентов  $a$  и  $\alpha$  в уравнении

$$\rho = af(\alpha\varphi). \quad (58)$$

Поэтому можно легко показать тождественность соотношения:

$$z \left( \frac{\partial \rho_\lambda}{\partial z} \right)_\varphi = \lambda \left( \frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} \right)_\varphi = \frac{\partial \rho_\lambda \varphi_\lambda}{\partial \varphi_\lambda}. \quad (59)$$

Подставляя (59) в уравнение (57) и интегрируя его, окончательно получим:

$$dF_{e\lambda} = \sum \varphi_m d\epsilon_m + \int \rho_\lambda \varphi_\lambda \frac{d\lambda}{\lambda} dv. \quad (60)$$

Из сравнения уравнения (60) с уравнениями (50) и (51) вытекает справедливость соотношения (53). Интегрируя последнее в пределах от 0 до 1, получаем:

$$A = F_e. \quad (61)$$

Таким образом, корректное обобщение метода Дебая приводит к тому же правильному выражению (36) для свободной энергии частиц в растворе электролита.

Функция  $F_e$ , заданная уравнением (36), в силу соотношения (37) является потенциалом взаимодействия частиц в растворе электролита при постоянном заряде каждой частицы. Однако использовать формулу (41) для нахождения  $F_e$ , интегрируя только по объему дисперсионной среды, можно при условии отсутствия поля внутри частиц, когда их поверхности изопотенциальны. Но в участках поверхностей, ионные атмосферы которых перекрываются с атмосферами соседних частиц, условие изопотенциальности несовместимо с условием постоянства поверхностной плотности заряда <sup>66, 67</sup>. Ввиду этого постоянство суммарного заряда частицы могло бы сохраняться при сближении с нею другой частицы только за счет изменения плотности заряда на участках поверхности, удаленных от зоны перекрытия. Однако на этих участках локальная плотность поверхностного заряда, являющаяся функцией локального значения потенциала, не может меняться в зависимости от ситуации в удаленных от них участках поверхности. Таким образом, мы приходим к заключению, что в интересующем нас случае реальных коллоидных систем с раствором электролита в качестве дисперсионной среды, когда для расчета возникающего при перекрытии ионных атмосфер взаимодействия должна служить функция  $F_e$ , совмещение условий постоянства заряда и изопотенциальности невозможно. В этом состоит глубокое различие между этим случаем и классической электростатикой, когда рассматриваются проводящие частицы, погруженные в жидкий диэлектрик.

При отсутствии изопотенциальности часть затрачиваемой на заряжение поверхности частиц работы, равной  $F_e$ , идет на создание электростатического поля внутри частиц. В этом случае соответствующие исправления следует внести в уравнения (39) и (42). Неизменными останутся соотношения (43) и (61), только в их выводы необходимо внести корректировки, учитывая наличие поля внутри частиц. Сравнение случаев постоянного потенциала и постоянного заряда дано в работе <sup>68</sup>.

Рассмотрим теперь потенциал взаимодействия  $F_\varphi$  частиц при постоянном потенциале (но не заряде) каждой из них, что в частности имеет

место для металлических частиц с неполяризируемой поверхностью. Работа изменения конфигурации системы при постоянных потенциалах  $\varphi_i$  сопряжена с работой изменения зарядов, производимой за счет сил, поддерживающих постоянство потенциала. Следовательно, вместо (37) мы должны написать:

$$A_\varphi = \sum_i \varphi_i^0 (e_i^\infty - e_i^0) = \sum_i \int_0^{\varphi_i^0} (\varphi_i) d e_i - \sum_i \int_0^{e_i^\infty} \varphi_i d e_i, \quad (62)$$

где верхние индексы  $\infty$  и  $0$  обозначают состояния системы, когда частицы удалены на расстояния, при которых ионные атмосферы соответственно не перекрыты и перекрыты;  $\varphi_i^0$  — наложенный на  $i$ -ту частицу постоянный потенциал. Преобразуя уравнение (62), вместо (37) получим:

$$A_\varphi = - \sum_i \int_0^{\varphi_i^0} (e_i^0 - e_i^\infty) d \varphi_i = F_\varphi^0 - F_\varphi^\infty. \quad (63)$$

Отсюда следует, что свободная энергия системы при постоянстве потенциалов частиц равна

$$F_\varphi = - \sum_i \int_0^{\varphi_i} e_i d \varphi_i. \quad (63')$$

Дифференцируя это выражение и производя преобразования, аналогичные тем, которые были сделаны при выводе уравнения (39), получим:

$$d F_\varphi = - \frac{e}{4\pi} \int \frac{\partial \varphi}{\partial n} d \varphi d S. \quad (64)$$

Применяя теорему Грина, получим:

$$d F_\varphi = - \frac{e}{4\pi} \int \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} d \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} d \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} d \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) d v - \frac{e}{4\pi} \int \Delta \varphi d \varphi d S, \quad (65)$$

или, учитывая уравнение Пуассона и интегрируя

$$F_\varphi = - \frac{e}{8\pi} \int |\operatorname{grad} \varphi|^2 d v + \int d v \int_0^\varphi \rho d \varphi. \quad (66)$$

Здесь  $\rho$  есть функция от  $\varphi$ , заданная уравнением Больцмана (3) или (58).

Уравнения (64) и (66) отличаются от уравнений (39) и (41), выражающих свободную энергию электрического поля в электролите, потому что учитывают помимо энергии поля энергию источника заряда, идущую на поддержание постоянного потенциала поверхностей частиц.

Докажем теперь, что выражения (41) или (66) эквивалентны системе натяжений тензора электрического поля Максвелла, к которым добавлено избыточное изотропное гидростатическое давление

$$p = \int_0^\varphi \rho d \varphi. \quad (67)$$

Выделим из всего объема электролита элементарный объем  $\Delta v$  (рис. 4) и рассмотрим виртуальную работу при его расширении за счет

перемещения малого участка его поверхности  $\Delta S$  на расстояние  $\delta h$  вглубь остального объема. Затраченная при этом работа передаст в прирост свободной энергии  $\delta F_\varphi$  остальной части системы, по отношению к которой объем  $V$  будет играть роль внешней среды:

$$\delta A = P \delta V = \delta F_\varphi, \quad (68)$$

где  $P$  — полное (включая соответствующую компоненту тензора Максвелла) давление на рассматриваемый участок поверхности объема,

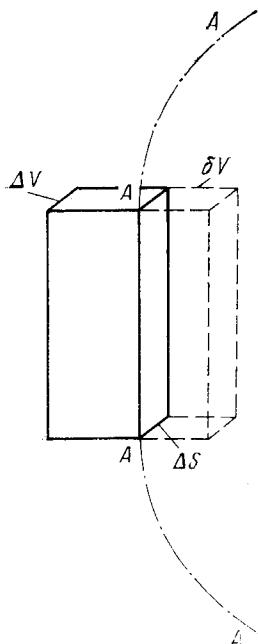


Рис. 4

Рис. 4. К выводу тензора давлений в электролите, окружающем заряженные частицы

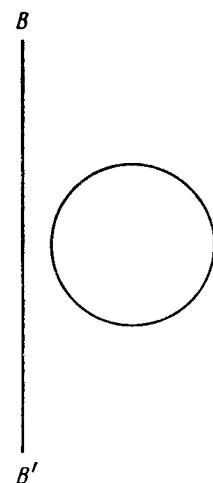


Рис. 5

Рис. 5. К расчету взаимодействия сферических частиц

$\delta V = \Delta S \delta h$  — приращение объема  $\Delta V$  при перемещении участка  $\Delta S$  его поверхности. Вариация  $\delta F_\varphi$  является суммой двух членов:

$$\delta F_\varphi = \delta_1 F_\varphi + \delta_2 F_\varphi. \quad (69)$$

Первый член выражает изменение  $F_\varphi$  за счет потери элемента поля  $\delta V$  и, следовательно, равен:

$$\delta_1 F_\varphi = +\frac{e}{8\pi} |\operatorname{grad} \varphi|^2 \delta V - \int_0^\Phi \rho d\varphi \delta V. \quad (70)$$

Второй член в (69) выражает изменение  $F_\varphi$ , происходящее вследствие изменения значения потенциала  $\varphi$  во всем объеме системы из-за сдвига участка внешней поверхности  $\Delta S$ . Изменение  $\delta_2 F_\varphi$ , было бы равно нулю, если бы при сдвиге поверхности ее потенциал, изменившись, принял бы

значение, которое имелось до того в новом ее местоположении, получив, следовательно, приращение, равное:

$$\delta\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial n} \delta h, \quad (71)$$

где  $\partial\varphi/\partial n$  — производная  $\varphi$  по нормали к поверхности в рассматриваемой точке.

Однако применимость уравнения (68) обусловлена сохранением на всех границах раствора электролита AAAA (рис. 4) неизменного потенциала (о чем напоминает индекс  $\Phi$  у  $F_\Phi$ ); поэтому в действительности этого приращения потенциала  $\varphi$ , согласно (71), не произойдет и новые значения потенциала в новом местоположении поверхности  $S$  окажутся уменьшенными по сравнению с прежними значениями на

$$\delta\varphi = -\frac{\partial\varphi}{\partial n} \delta h. \quad (72)$$

Найдем из уравнения (66) вызванное этим изменение  $F_\Phi$ , равное

$$\delta_2 F_\Phi = -\frac{\epsilon}{4\pi} \int (\operatorname{grad} \varphi \cdot \operatorname{grad} \delta\varphi) dv + \int \rho \delta\varphi dv. \quad (73)$$

Применяя теорему Грина, получим:

$$\delta_2 F_\Phi = \int \left( \frac{\epsilon}{4\pi} \Delta\varphi + \rho \right) \delta\varphi dv + \frac{\epsilon}{4\pi} \int \frac{\partial\varphi}{\partial n} \delta\varphi dS. \quad (74)$$

Учитывая теорему Пуассона и соотношение (72), получим:

$$\delta_2 F_\Phi = -\frac{\epsilon}{4\pi} \int \left( \frac{\partial\varphi}{\partial n} \right)^2 \delta h dS = \frac{-\epsilon}{4\pi} \left( \frac{\partial\varphi}{\partial n} \right)^2 \delta V. \quad (75)$$

Наконец, из уравнений (75), (70), (69), (68) получим:

$$P = \frac{\epsilon}{8\pi} |\operatorname{grad} \varphi|^2 - \frac{\epsilon}{4\pi} \left( \frac{\partial\varphi}{\partial n} \right)^2 \int_0^\Phi \rho d\varphi. \quad (76)$$

Последний член в правой части (76) выражает избыточное изотропное гидростатическое давление, обусловленное электрическим полем в рамках применимости уравнения Больцмана и зависящее от потенциала поля  $\varphi$  по уравнению:

$$p = - \int_0^\Phi \rho d\varphi = kT \sum c_t (e^{-\alpha_t \varphi} - 1), \quad (77)$$

применимому для любого, в том числе несимметричного электролита.

Сумма первых двух членов в (76) выражает давление электростатического поля, вытекающее из тензора Максвелла.

В частном случае плоскости, параллельной силовым линиям поля, имеем:

$$P_{\parallel} = \frac{\epsilon}{8\pi} |\operatorname{grad} \varphi|^2 + p. \quad (78)$$

В случае площадки, нормальной к вектору поля:

$$P_{\perp} = -\frac{\epsilon}{8\pi} |\operatorname{grad} \varphi|^2 + p. \quad (79)$$

Важно подчеркнуть, что полученные значения давления  $P$  не зависят от условий сохранения потенциала или заряда при перемещении поверхностей. Формулы (78) и (79) несомненно можно получить также на основе рассмотрения функции  $F_e$ .

Формула (79) совпадает с использованной нами ранее формулой (1), подтверждая ее.

Согласно выводу, формула (76) приложима к любым площадкам, выбранным внутри объема электролита. Это позволяет вычислять силы взаимодействия между двумя частицами, суммируя давление, выражаемое формулой (76), по всем участкам любой поверхности, охватывающей одну из частиц, или же по любой разделяющей их бесконечной плоскости ВВ' (рис. 5). Действительно, согласно принципу отвердевания Стевина, равновесие не может нарушиться, если «отвердест» (без изменения плотности и распределения зарядов) часть жидкости, заключенная между такой поверхностью и охватываемой ею частицей. Условие равновесия отвердевшей части требует, чтобы равнодействующая давлений на внешнюю и внутреннюю поверхности, ограничивающие ее, были равны, поскольку введение тензора Максвелла исключает из рассмотрения силы электрического дальнодействия, приложенные к зарядам ионных атмосфер. Но равнодействующая давлений на внутреннюю поверхность равна силе, действующей на саму частицу. В математическом отношении всего удобнее в качестве разделяющей поверхности в случае двух одинаковых сферических частиц брать плоскость симметрии, нормальную к их линии центров (ВВ' на рис. 5). В этом случае надо интегрировать по этой плоскости давление, выражаемое формулой (78), что и было сделано Дерягиным<sup>63, 64</sup>, а также Духиным, Дерягиным и Семенихиным<sup>69</sup>.

Из формулы (78) вытекает, что взаимодействие шара с плоскостью, остающейся незаряженной в любых условиях, одинаково с его взаимодействием с другим тождественным ему шаром. Дополнительно надо учесть, что граничные условия в этих задачах таковы, что распределение потенциала в обоих случаях совпадает. В случае двух шаров, заряженных до равных, но противоположных по закону потенциалов, можно применить формулу (79), положив  $p=0$ . Поскольку потенциал во всех точках плоскости симметрии равен нулю, а  $p$  находится в зависимости от  $\varphi$  согласно формуле (4) или (77), то формула (79) при  $p=0$ , приложима также для расчета притяжения в растворе электролита заряженной частицы к поверхности проводника, имеющего нулевой потенциал. Этот случай имеет место, например, при нанесении электрофоретических покрытий. Укажем, что к тем же выражениям для свободной энергии и, следовательно, сил взаимодействия частиц в растворах электролита пришел на основании строго статистического метода Икеда<sup>70</sup>.

В заключении этого раздела укажем на метод расчета сил взаимодействия параллельных пластин в растворе электролита<sup>72</sup>, в основе которого лежит обобщение уравнения Гиббса — Дюгема<sup>71</sup> в сочетании с уравнением Пуассона — Больцмана. Этот метод использует наиболее общие положения термодинамики и статистики, не требуя введения никаких дополнительных допущений, а также не используя тензор напряжений Максвелла и распределение гидростатического давления в двой-

ных ионных слоях. Поэтому это наиболее строгий и общий метод; математически он также очень прост.

Дальнейшее применение развитых основ к теории устойчивости лиофобных коллоидов дано в работах Дерягина и Ландау<sup>52, 53</sup>. В этой работе в отличие от предыдущих силы отталкивания вычислялись по точным формулам, полученным без линеаризации уравнения Пуассона — Больцмана. Одновременно, как и в работах<sup>39, 40</sup>, учитывались силы притяжения дисперсионной природы. Для случая взаимодействия пластин, разделенных плоскопараллельным слоем электролита, это означает, что расклинивающее давление прослойки<sup>73—78</sup> рассматривается в виде суммы двух слагающихся — электростатической и молекулярной (отрицательной), что характерно для лиофобных систем. Взаимодействие сферических частиц рассчитывалось, исходя из взаимодействия плоских поверхностей с помощью метода интеграции, предложенного Дерягиным ранее<sup>37</sup>.

Было показано, что в общем случае кривые, выражающие потенциальную энергию взаимодействия, как и ранее<sup>26, 29, 39, 40</sup> (см. рис. 3), могут иметь потенциальный барьер, препятствующий попаданию частиц в потенциальную яму.

В работах Дерягина и Ландау<sup>52, 53</sup> рассмотрен предельный случай сильно заряженных частиц и найдены условия, при которых исчезают разделяющие их силовой и потенциальный барьеры. Расчеты проведены как для симметричного электролита, так и для электролитов с валентными типами 1—2 и 2—1 (первая цифра указывает заряд противоиона). Было показано на этих примерах, что заряд побочного иона мало влияет на устойчивость золя. В то же время заряд противоиона  $ez_1$  определяет коагулирующую концентрацию  $m$  согласно формуле:

$$m = C \frac{e^3 (kT)^6}{A^2 e^6 z_1^6}, \quad (80)$$

где  $A$  — постоянная Гамакера,  $C$  — численный коэффициент, слабо зависящий от валентности побочного иона. Таким образом, в этой работе было дано объяснение правила Гарди — Шульце о преимущественном и сильном влиянии валентности противоиона на порог коагуляции.

Критерий коагуляции (80), выведенный теоретически Дерягиным и Ландау, находится в удовлетворительном согласии с большим числом экспериментальных данных, накопленных за прошедшие 30 лет<sup>79, 80</sup>. Для удобства его часто записывают в краткой форме:

$$m \sim z_1^{-6}. \quad (81)$$

В ряде случаев наблюдаются отклонения, которые могут быть объяснены несоблюдением предпосылок, положенных в основу вывода этого критерия: например, сольватацией поверхности частиц, несоблюдением условия малости дебаевской длины по сравнению с радиусом частиц. Труднее объяснить то, что критерий (80) оказывается справедливым даже тогда, когда безразмерный потенциал частиц

$$\omega = \frac{z_1 e \Psi}{kT} \quad (82)$$

невелик, и, следовательно, не соблюдено одно из главных условий, положенных в основу его вывода. Этот вопрос был в частности рассмотрен Муллером<sup>81</sup>. Глазман<sup>82, 83</sup> сформулировал условие приложимости «за-

кона» (81) при умеренных значениях  $\omega$ ; это условие, имеющее вид

$$\omega \sim z_1 \varphi = \text{const}, \quad (83)$$

связывает обратно пропорциональной зависимостью потенциал частицы с зарядом противоиона. Усьяров<sup>84</sup> на большом экспериментальном материале показал практически удовлетворительное соблюдение этого условия и дал его теоретическое истолкование.

Следует заметить, что правильные формулы для сил отталкивания между частицами с заданным зарядом, разделенным плоскогармоническими прослойками электролита при любых потенциалах, были развиты Бергманом, Лов-Бером и Цохером<sup>49</sup> в связи с объяснением образования так называемых «шиллерных» слоев\*. Эти слои образуются после седиментации пластинчатых частиц некоторых минералов в растворе электролита. По цветам интерференции, видимым в отраженном от них свете, можно определить толщины прослоек, разделяющих частицы при различных концентрациях электролита. Эти толщины оказались более или менее в согласии с теоретическими расчетами, при которых давление на прослойки подсчитывали, исходя из веса частиц, расположенных выше. Действие вандерваальсовых сил не учитывалось, что, по-видимому, не вносило существенной погрешности. Работа<sup>49</sup> являлась экспериментальным подтверждением теории сил отталкивания в прослойках электролитов, но не претендовала на создание общей теории устойчивости лиофобных коллоидов.

Дальнейшее развитие теория устойчивости лиофобных коллоидов получила в работах Фервея и Овербека<sup>31</sup>. Основы их работ совпадают с изложенными выше. Их заслугой, помимо опубликования монографии на эту тему, является рассмотрение следующих вопросов:

1. Использование формул для сил отталкивания коллоидных частиц, заряженных до любого потенциала.
2. Выяснение влияния поправки Штерна, учитывающей образование плотного монослоя адсорбированных ионов, на устойчивость коллоидов.
3. Теоретическое рассмотрение основных особенностей процессов пептизации.
4. Рассмотрение влияния вторичной (дальней) потенциальной ямы, впервые обнаруженной в работе<sup>39</sup>, на агрегацию и тиксотропию суспензий.

#### IV. УЧЕТ МОНОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ

Наиболее принципиальное значение для уточнения теории устойчивости лиофобных коллоидов имеет внесение поправки, учитывающей монослойную адсорбцию на основе теории Штерна или какой-либо другой теории. Фервей и Овербек, боясь за основу теории Штерна в упрощенной форме, пришли к следующим выводам.

В слое Штерна AA'SS' (рис. 6) происходит резкое падение потенциала (сплошная кривая  $UU'$ ), что заставляет за потенциал диффузного слоя принять потенциал Штерна  $U'$ , существенно меньший, чем потенциал поверхности самой частицы. Такое снижение потенциала устраивает

\* Название этих слоев происходит от немецкого слова *schillern* переливаться красками, что, по-видимому, было давно забыто. Из-за ошибочного предположения, что это название — производное от фамилии некоего ученого, принято называть их слоями Шиллера.

ет возражения против использования в теории устойчивости уравнения Больцмана для таких значений потенциала, при которых получается нереально высокая концентрация ионов. Кроме того, введение поправки Штерна улучшает согласие теории с опытом, так как позволяет объяснить зависимость коагулирующего действия противоионов одинакового заряда от их химической природы (положения в лиотропном ряду). Поправка Штерна позволяет устранить и ряд других противоречий, но некоторые несоответствия теории с опытом все же остаются. Так, теория Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО) объясняет линейную зависимость логарифма скорости медленной коагуляции от логарифма концентрации добавляемого индифферентного электролита<sup>86</sup>. Однако наблюдаемая на опыте зависимость наклона графика этой функции от радиуса частиц и валентности противоиона не соответствует теории<sup>87</sup>.

Попытка усовершенствовать теорию ДЛФО путем учета дополнительных факторов содержится в работах Мартынова и Муллера<sup>88, 89</sup>. В их расчеты включено высказывавшееся и ранее предположение, что присутствие молекулярного конденсатора сдвигает на расстояние, равное его толщине  $\delta$ , плоскость начала диффузного слоя по отношению к поверхности раздела (в своих расчетах авторы приняли  $\delta = 4 \text{ \AA}$ ). Таким образом, на  $2\delta$  увеличивается расстояние, обратно которому меняется вандерваальсово взаимодействие. В результате этого, согласно расчетам авторов, ближняя потенциальная яма может исчезать раньше, чем исчезнет потенциальный барьер при действии одно-одно-валентных электролитов. При потенциале Штерна, превышающем 25—50 мв, и при достаточно высоких концентрациях электролита исчезновение ближней потенциальной ямы происходит при близких параметрах как для плоских поверхностей, так и для сферических частиц.

Этот вывод противоречит множеству экспериментальных работ<sup>6</sup>, твердо установивших существование двух потенциальных ям для электролитов разных валентностей, в том числе типа 1—1 и для малых концентраций и высоких потенциалов. Особенно четко наличие ближней потенциальной ямы, защищенной потенциальным барьером, обнаруживается при исследовании внутриструктурного набухания монтмориллонита, предварительно насыщенного путем ионного обмена катионами Li, Na или K<sup>90</sup>. Теоретически этот вопрос исследован Серебровской, Усьяровым и Муллером<sup>91</sup>. Сравнение расчетов с опытом показало, что имеющиеся количественные расхождения можно объяснить сдвиговой прочностью межслоевых водных прослоек. Другой возможной причиной, уменьшающей наблюдаемые при низких ионных силах толщины водных прослоек, согласно<sup>92</sup> является прилипание к ребрам кристаллов граней других кристаллов. Оба объяснения требуют дальнейшей проверки. Существует также ряд работ<sup>93</sup>, однозначно указывающих на существование для различных коллоидных систем двух ям, разделенных

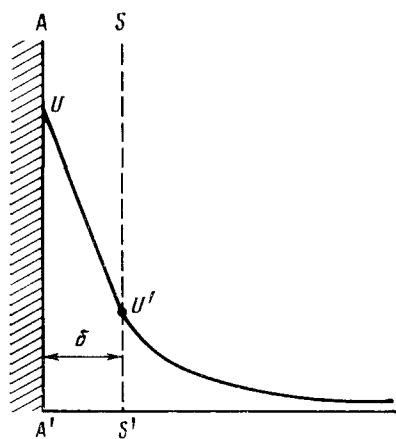


Рис. 6. Распределение потенциала в двойном слое вблизи заряженной поверхности

Мартынова и Муллера<sup>88, 89</sup>. В их расчеты включено высказывавшееся и ранее предположение, что присутствие молекулярного конденсатора сдвигает на расстояние, равное его толщине  $\delta$ , плоскость начала диффузного слоя по отношению к поверхности раздела (в своих расчетах авторы приняли  $\delta = 4 \text{ \AA}$ ). Таким образом, на  $2\delta$  увеличивается расстояние, обратно которому меняется вандерваальсово взаимодействие. В результате этого, согласно расчетам авторов, ближняя потенциальная яма может исчезать раньше, чем исчезнет потенциальный барьер при действии одно-одно-валентных электролитов. При потенциале Штерна, превышающем 25—50 мв, и при достаточно высоких концентрациях электролита исчезновение ближней потенциальной ямы происходит при близких параметрах как для плоских поверхностей, так и для сферических частиц.

Этот вывод противоречит множеству экспериментальных работ<sup>6</sup>, твердо установивших существование двух потенциальных ям для электролитов разных валентностей, в том числе типа 1—1 и для малых концентраций и высоких потенциалов. Особенно четко наличие ближней потенциальной ямы, защищенной потенциальным барьером, обнаруживается при исследовании внутриструктурного набухания монтмориллонита, предварительно насыщенного путем ионного обмена катионами Li, Na или K<sup>90</sup>. Теоретически этот вопрос исследован Серебровской, Усьяровым и Муллером<sup>91</sup>. Сравнение расчетов с опытом показало, что имеющиеся количественные расхождения можно объяснить сдвиговой прочностью межслоевых водных прослоек. Другой возможной причиной, уменьшающей наблюдаемые при низких ионных силах толщины водных прослоек, согласно<sup>92</sup> является прилипание к ребрам кристаллов граней других кристаллов. Оба объяснения требуют дальнейшей проверки. Существует также ряд работ<sup>93</sup>, однозначно указывающих на существование для различных коллоидных систем двух ям, разделенных

барьером. Для случая периодических коллоидных структур переход частиц из дальней потенциальной ямы в ближнюю прослеживается путем непосредственных микроскопических наблюдений<sup>94, 127</sup>.

Несоответствие выводов работ<sup>88, 89</sup> экспериментальным данным неудивительно, если глубже проанализировать основы, из которых они были получены. Прежде всего, представление о молекулярном конденсаторе, заряды которого равномерно «размазаны» по параллельным плоскостям, применимо для внесения поправки в распределение потенциала (а следовательно, и в значение сил отталкивания) только на расстояниях от поверхностей раздела, существенно превышающих расстояние между соседними ионами в адсорбционном монослое. Между тем расстояние ближайшей потенциальной ямы заведомо не удовлетворяет этому необходимому условию, а особенно для тех концентраций электролита, при которых осуществляется, согласно<sup>88, 89</sup>, безбарьерный механизм коагуляции, поскольку при этих концентрациях ( $c \approx 0,1 - 0,15 \text{ моль/л}$ ) дебаевская эффективная толщина двойных слоев становится меньше 10 Å. К тому же достигается предел применимости используемого уравнения Пуассона — Больцмана для двойного слоя, так как расстояние поверхностей от ближней потенциальной ямы становится одного порядка не только с расстоянием между соседними ионами молекулярного конденсатора, но и с удвоенной толщиной последнего. Поэтому применение в этом случае для суждения о наличии или отсутствии ближней потенциальной ямы представления о молекулярном конденсаторе, притом произвольно взятой толщины, не оправдано.

Это не значит, что вопрос о наличии потенциальной ямы не может быть предметом теоретических расчетов, однако их необходимо вести иначе, учитывая в первую очередь дискретность строения монослоя адсорбированных ионов.

Последнее замечание имеет весьма общее значение. Дискретность адсорбированного слоя, построенного из отдельных ионов, следует учитывать и в других случаях, например при рассмотрении высоты потенциального барьера при высоких концентрациях электролитов. Впервые влияние дискретности строения поверхностного заряда на взаимодействие плоскостей, разделенных слоем электролита, было учтено Яламовым<sup>95</sup>, который использовал метод заряжения Левина, исправленный Дерягиным. Недавно тем же методом близкие результаты получены Ричмондом<sup>96</sup>. В этих работах принято, что ионы располагаются на поверхностях строго периодически по узлам одинаковых решеток, т. е. между расположением ионов на обеих плоскостях имеется жесткая корреляция.

В отличие от этих расчетов в работе Дерягина и Муллера<sup>97</sup> проведен приближенный стохастический расчет влияния дискретности строения плотной части двойного слоя на взаимодействие параллельных поверхностей на близких расстояниях в предположении, что корреляция между взаимными положениями ионов, адсорбированных на противоположных поверхностях, определяется исключительно энергией взаимодействия этих ионов в соответствии с уравнением Больцмана. Иными словами, либо ионы адсорбируются нелокализованно, либо положения центров адсорбции на одной поверхности никак не коррелированы с положениями центров адсорбции на другой.

Расчеты, сделанные в предположении малости энергии адсорбции, показали, что дискретное, но беспорядочное расположение адсорбированных ионов может резко уменьшить силы отталкивания между поверхностями на близких расстояниях и тем самым сделать ближнюю потенциальную яму более глубокой.

Важно также учесть дискретное строение адсорбционного слоя и при расчете его влияния на потенциал Штерна, т. е. на потенциал в плоскости, от которой начинается диффузная часть двойного слоя. Очевидно, что переход от дискретной решетки адсорбционного слоя к трактуемому макроскопически диффузному слою, свойства которого зависят только от одной координаты — расстояния до поверхности раздела, не может совершаться скачком, тем более непосредственно на плоскости внешней обкладки конденсатора. Таким образом, между молекулярным конденсатором и диффузной ионной атмосферой должен существовать переходной слой с толщиной большей, чем толщина самого конденсатора. Его существование должно изменять расчеты величины потенциала за его пределами и в диффузном двойном слое, а тем более внутри этого переходного слоя. Чем тоньше прослойка электролита, тем больше ошибка при расчетах, в которых игнорируется эффект дискретности.

Без учета дискретности слоя Штерна не может быть построена и настоящая количественная теория процессов пептизации, что не помешало Фервею и Овербеку<sup>31</sup> качественно трактовать это явление в соответствии с опытами, правильно освещая его механизм. Как пишет позднее Овербек<sup>32</sup>, «количественные исследования в этом направлении отсутствуют, о чём приходится сожалеть, так как явление пептизации могло бы дать сведения о наименее доступной для изучения потенциальных кривых области, соответствующей близким расстояниям между частицами».

#### V. ОБРАТИМЫЙ ХАРАКТЕР ДАЛЬНЕЙ АГРЕГАЦИИ

Рассматривая вопрос о роли вторичной ( дальней) потенциальной ямы, Фервей и Овербек<sup>31</sup> обращают внимание на то, что она может быть причиной образования агрегатов из первичных частиц только в случае, если радиус частиц составляет  $\sim 1 \text{ мк}$  и выше, т. е. в случае суспензий. Только в этом случае глубина дальней потенциальной ямы достаточно велика по сравнению с энергией броуновского движения. Агрегация в дальней яме легко обратима ввиду отсутствия барьера, затрудняющего распад агрегатов. Поэтому процесс агрегации в дальней яме быстро уравновешивается противоположным процессом дезагрегации, и авторы применяют для установления степени агрегации уравнение Больцмана в виде:

$$\Delta b = n_0 \int 4\pi a^3 s^2 e^{-V/kT} ds. \quad (84)$$

где  $\Delta b$  — доля агрегированных частиц,  $n_0$  — их общее число,  $s = d/2R$  ( $d$  — расстояние между центрами частиц,  $R$  — их радиус),  $V$  — энергия их взаимодействия.

В качестве условия агрегации авторы<sup>33</sup> берут значение  $\Delta b \geq 0,1$ . Исходя из формулы (84), Мартынов и Муллер<sup>38, 39</sup>, находят, что при  $\Delta b \gg 10$  наступает быстрая коагуляция. Однако в понятие «быстрой коагуляции» они вкладывают совершенно иной смысл чем тот, который связан с кинетикой барьерной коагуляции. В работах<sup>38, 39</sup> полнота агрегации характеризуется значением  $\Delta b$ , которое существенно зависит не только от глубины вторичной потенциальной ямы, но и от численной концентрации частиц. К вопросу о роли дальней потенциальной ямы мы вернемся в дальнейшем при обсуждении вопроса о квазиравновесных и равновесных системах, частицы которых взаимно связаны за счет этих ям.

В принципе формула (84) применима для расчета степени агрегации и за счет ближней потенциальной ямы. Отличие ближней агрегации от

дальней заключается в том, что соответствующее равновесие устанавливается за время, продолжительность которого может быть очень велика, если высота потенциального барьера во много раз превышает энергию  $kT$ . Другое, менее принципиальное отличие, состоит в том, что расчет энергии взаимодействия частиц в окрестностях ближней потенциальной ямы, при не слишком малых концентрациях электролита, когда на ее положение и глубину влияет электростатическое взаимодействие, крайне затруднен, можно даже сказать, что пока он практически невозможен. Но без этого расчета применить формулу (84) для количественных выводов нельзя.

Значительно легче и надежнее расчет потенциального барьера и условий его исчезновения. При этом результаты таких расчетов, будучи внесены в формулу Фукса<sup>28, 38</sup>, позволяют рассчитать скорость медленной коагуляции. Для того, чтобы проверить теорию, достаточно измерить число частиц (включая первичные частицы и агрегаты) в зависимости от времени. Однако до недавнего времени эти изменения были затруднены отсутствием достаточно точной, быстрой и удобной методики счета частиц. Метод, основанный на ультрамикроскопическом счете частиц в неподвижном объеме, для этой цели мало пригоден. Ряд новых методов<sup>99, 100</sup> неудобен потому, что вследствие низкого верхнего предела измеримых концентраций их измерению должно предшествовать сильное разбавление коллоидных систем оптически пустым растворителем.

Новые возможности создала разработка Дерягиным и Власенко поточной ультрамикроскопии, первоначально для счета частиц в аэрозолях<sup>101–103</sup>. Основанные на этом же принципе поточные ультрамикроскопы для коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой разработаны Дерягиным и Кудрявцевой<sup>104, 105</sup>. С помощью метода поточной ультрамикроскопии была проведена серия работ по исследованию кинетики медленной и быстрой коагуляции красного и голубого золей золота<sup>106, 107</sup> при различных концентрациях электролитов; вариант метода с применением лазера опубликован в<sup>108</sup>.

Полученные данные позволяют сделать следующие заключения.

При достаточно высоких концентрациях электролита кинетика коагуляции в координатах  $(1/n) — t$ , где  $n$  — численная концентрация частиц,  $t$  — время, прошедшее от начала коагуляции, выражается в соответствии с теорией Смолуховского прямой линией с наклоном, довольно близким к теоретическому. Отклонения от теории можно объяснить в одних случаях действием вандерваальсовых сил, в других — отклонением от закона Стокса при встречном движении частиц, сближенных до расстояний, меньших их радиусов<sup>109–111</sup>.

При уменьшении концентрации электролитов скорость коагуляции не только падает, но (в нарушение теории как Смолуховского, так и Фукса) зависимость  $1/n$  от  $t$  все больше отклоняется от прямолинейной, принимая  $S$ -образную форму. На рис. 7 приведены примеры этих зависимостей. При достаточно малой концентрации электролита обратная концентрация частиц  $1/n$ , возрастая со временем в два раза или больше, довольно быстро достигает значения, которое длительное время удерживается постоянным. Это время с уменьшением концентрации электролита может вырасти до многих суток. По истечении некоторого времени значение  $1/n$  снова начинает возрастать с увеличением  $t$  (во всяком случае для не слишком малых концентраций электролита), причем кривая приобретает все более крутой подъем. Под конец крутизна кривой стремится к более или менее постоянному значению.

Для объяснения такой формы кинетических кривых коагуляции Дерягиным и Курдяевской было учтено наложение на процесс агрегации, ведущий к спариванию частиц, процесса дезагрегации<sup>106, 107</sup>. В результате кинетика этой стадии коагуляции оказывается подобной кинетике бимолекулярной обратимой реакции и подчиняется дифференциальному уравнению:

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2 + l(n_0 - n), \quad (85)$$

где  $n_0$  и  $n$  — соответственно число частиц в начальный момент времени и через промежуток времени  $t$ ,  $k$  и  $l$  — константы. Причина, по которой равновесие между обоими процессами нарушается, может быть двоякой:

1. В некоторый момент может образоваться агрегат, энергия связи частиц которого больше, чем энергия связи в остальных агрегатах, за-

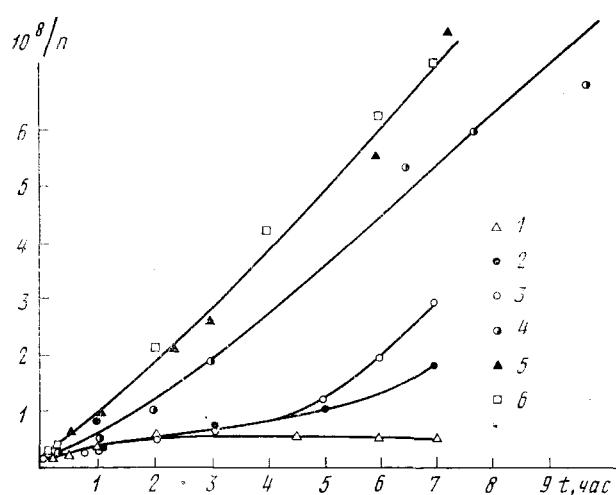


Рис. 7. Зависимость между обратной величиной численной концентрации  $n$  и временем  $t$ . Золь иодистого серебра; электролит  $\text{BaCl}_2$ , концентрация электролита, моль/л: 1 —  $1,5 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $1,8 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $1,9 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $2,0 \cdot 10^{-3}$ , 5 —  $2,15 \cdot 10^{-3}$ , 6 —  $3,0 \cdot 10^{-3}$

счет своего рода коллективного взаимодействия. Например, если в агрегате из трех частиц каждая из них оказывается в связи с двумя другими, то вследствие уменьшения вероятности распада число частиц в агрегате может в дальнейшем быстро возрастать. Рост агрегата может приобрести лавинный характер, если каждая вновь присоединяемая к нему частица не ограничивается ординарной связью с какой-либо одной частицей в его составе. Новое состояние агрегационного равновесия, при крайне низких концентрациях отдельных частиц, может достигаться через весьма продолжительное время.

2. Первоначально спаривание частиц может происходить в дальней потенциальной яме. Через некоторое время они могут перейти в ближнюю потенциальную яму, что резко увеличит энергию связи. Это облегчит образование и рост более крупных агрегатов. Следует заметить, что для высокодисперсных золей глубина дальней потенциальной ямы столь мала, что вероятность такого двухстадийного процесса невелика.

Образование после более или менее длительного «латентного» периода более крупных агрегатов, служащих как бы эффективными ядрами коагуляции, наглядно подтверждается визуальными наблюдениями в посточном ультрамикроскопе.

Добавим что кардинальное отличие коагуляционных процессов от типичных процессов образования новой, конденсированной фазы заключается в возможности связи частиц в агрегате либо за счет первичного, либо за счет вторичного (далеко) потенциального минимума. Барьерный механизм в первом случае не имеет адекватного аналога в случае процессов конденсации. Так, при химической конденсации энергия активации обусловлена не преодолением сил отталкивания в результате теплового движения, а малой вероятностью соударений, ведущих к реализации активированного комплекса. Следует особо подчеркнуть это различие, так как всякое затушевывание принципиальных различий коллоидных и истинных растворов мешает развитию коллоидной науки как отдельной дисциплины и выявлению ее закономерностей.

Как изложено в начале данного обзора, другим характерным отличием коллоидных систем от молекулярных растворов служит существование двух различных видов равновесия — агрегационного и равновесия дисперсного состава. В работе Кудрявцевой и других<sup>113</sup> сообщается о наблюдениях равновесия между коагулянтом и одиночными частицами золота при численной концентрации последних порядка  $10^6 \text{ см}^{-3}$ . Однако отсюда нельзя вынести каких-либо общих заключений об обратимости гидрофобных золей, так как ввиду особенности разработанного Зигмондом способа приготовления красного золя золота вероятна некоторая гидрофилизация поверхности его частиц вследствие адсорбции органических молекул. При этом ввиду высокой дисперсности золя золота, даже когда наблюдается обратимость, агрегация происходит после перехода через барьер в ближнюю потенциальную яму, в том числе при действии одновалентных электролитов. В других случаях коагуляция золей металлов происходит, по-видимому, практически необратимо.

Важным направлением дальнейшего развития теории устойчивости лиофобных коллоидов является ее применение к случаю смесей электролитов. Ввиду недостатка места отсылаем читателя к соответствующей литературе<sup>114—121</sup>.

## VI. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ЛЭНГМЮРА ПРОЦЕССОВ КОАЦЕРВАЦИИ И КОАГУЛЯЦИИ

Рассмотрим теперь сделанную Лэнгмюром<sup>122</sup> интересную попытку термодинамического подхода к изменениям состояния высокодисперсных коллоидных систем типа коллоидных электролитов. По аналогии с фазовыми равновесиями молекулярно-дисперсных систем, например растворов, Лэнгмюр рассматривал в качестве термодинамических параметров таких систем температуру, численную концентрацию и осмотическое давление. Для осмотического давления  $p$  берется выражение, заимствованное из теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля:

$$p = kT \sum_i n_i - \frac{e^2 \kappa}{6\epsilon} \sum_i n_i z_i^2, \quad (86)$$

где  $n_i$  — концентрация ионов валентности  $z_i$ . Второй член в правой части уравнения выражает уменьшение осмотического давления, вызванное силами коллективного электростатического взаимодействия всех заряженных частиц и ионов, в котором преобладает влияние сил притяжения, что и объясняет знак этого члена (поскольку  $\sum n_i z_i^2 > 0$ ).

Таким образом, Лэнгмюр трактует коллоидные частицы как большие многозарядные ионы с фиксированным зарядом. Параллельно рассмотрен предельный случай, когда никаких других ионов, кроме противоионов, в растворе нет. Однако Лэнгмюр предполагает, что при росте концентрации коллоидных частиц их заряд падает, исходя из условий постоянства потенциала поверхности частиц. В результате Лэнгмюр пришел к выводу, что зависимость осмотического давления от концентрации по форме аналогична уравнению Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Из этого сразу же вытекает, что с ростом концентрации золя может произойти его расслоение на два золя различной концентрации, находящихся между собой в равновесии. Лэнгмюр полагает, что таким образом можно объяснить не только коацервацию протеинов, но и коагуляцию лиофобных золей.

Теория Лэнгмюра была подвергнута серьезной критике в книге Фервея и Овербека<sup>123</sup>, на что ответа не последовало. В частности, было отмечено, что с увеличением заряда любого иона ухудшается приложимость линеаризованного уравнения Дебая — Хюкеля. В случае же частиц золя или коллоидного электролита это уравнение приводит к совершенно неверным результатам. Что касается приложения теории Лэнгмюра к обычным электролитам для определения их растворимости, то в этом случае восходящая часть кривой  $p(n)$  определяется не действием сил ионно-электростатического взаимодействия, а силами Борна.

К критике Фервеем и Овербеком теории Лэнгмюра можно добавить следующее. Коагуляция есть процесс перехода коллоидной системы от одного состояния к другому, протекающий существенно неравновесно и характеризующийся либо агрегацией частиц, либо понижением степени дисперсности в результате их коалесценции. Поэтому термодинамический подход на основе зависимости осмотического давления от концентрации не может быть принят для определения скорости коагуляции и предсказания ее практической возможности (когда скорость не слишком мала).

Расчеты коагуляции, следуя Смолуховскому и Фуксу, необходимо основывать на учете сил парного взаимодействия сближающихся коллоидных частиц. При таком сближении двух частиц расстояния между окружающими их противоионами, а также между противоионами и коллоидными частицами, вовсе не меняются в той же пропорции, как в случае рассматриваемых Лэнгмюром фазовых переходов. Деформации ионных атмосфер вокруг обеих частиц определяются на основе уравнения Больцмана — Пуассона, с учетом электрического взаимодействия. Поэтому при сближении двух одинаковых коллоидных частиц, окруженных ионными атмосферами, отталкивание никогда не сменится притяжением.

Различие знаков взаимодействия в теории Лэнгмюра и в теории парного взаимодействия частиц объясняется тем, что в первом случае взаимодействие рассматривается как коллективный эффект, а во втором парный. Сила взаимодействия между частицами в первом случае получается, если брать производную свободной энергии Гиббса системы при неизменном объеме дисперсионной среды по концентрации (или объему) всей системы частиц, включая противоионы. Сила взаимодействия во втором случае получается, если взять частную производную свободной энергии системы по расстоянию между двумя выделенными частицами, считая концентрацию окружающих частиц и противоионов неизменной. Таким образом, различие знаков обоих эффектов не является противоречием. Отсюда следует, что подход Лэнгмюра в принципе неприменим к развитию теории коагуляции коллоидов. Несмотря на это работа

Лэнгмюра ценна тем, что в ней впервые обращено внимание на проблему фазовых равновесий и переходов в коллоидных системах. Следовательно, уместно ставить вопрос о существовании не только агрегационного равновесия или равновесия дисперсного состава, но и равновесия фазового, способного нарушаться без изменения степени агрегации и дисперсности, за счет изменения численной концентрации частиц — их «сгущения».

## VII. ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР \*

Термодинамический подход Лэнгмюра, если отвлечься от дефектов, указанных Фервеем и Овербеком, можно, по-видимому, применять не только к трактовке коацервации, т. е. расслоения коллоидной системы на две «фазы» неодинаковой концентрации, но и ряда других процессов, например таких, как образование некоторых периодических коллоидных структур (ПКС). Вопрос об условиях образования и устойчивости ПКС очень сложен и к тому же недостаточно разработан. Поэтому, не обсуждая его подробно и отсылая читателя к соответствующей литературе<sup>93, 124–127</sup>, ограничимся следующими общими соображениями.

Основные закономерности образования и поведения различных типов ПКС были установлены благодаря распространению теории ДЛФО на процессы желатинирования золей, суспензий и эмульсий<sup>128–130</sup>. Было показано, что в результате взаимодействия микрообъектов на дальних расстояниях возникают различные (в зависимости от условий) регулярные структуры.

Периодические коллоидные структуры, заполняющие весь объем системы. Их квазикристалличность подтверждается многочисленными экспериментальными данными, в том числе непосредственным наблюдением существующих гексагональной и кубической решеток в концентрированных латексах<sup>131</sup>. В этих системах силы отталкивания между частицами, устойчивыми против непосредственного слипания друг с другом, обычно превышают силы притяжения<sup>132–134</sup>. Таким образом, в системе возникают «стесненные» условия, при которых среднее расстояние между поверхностями частиц будет меньше значения координаты, соответствующей вторичному минимуму на потенциальной кривой их парного взаимодействия<sup>124</sup>.

Спонтанный переход отдельных частиц из вторичного минимума в первичный может постепенно нарушать регулярность структур (рис. 8) вплоть до полного исчезновения «кристалличности». Однако при очень высоких потенциальных барьерах (ионно-электростатической или сольватационной природы) состояние системы приближается к равновесному, что обуславливает длительное сохранение упорядоченности в ней.

Периодические коллоидные структуры, заполняющие часть объема системы,— тактоиды, гелеобразные осадки. В них при соответствующих условиях локальная упорядоченная структура существует с «фазой», в которой частицы, как в обычной дисперсной среде (золе, суспензии), расположены беспорядочно, но с опре-

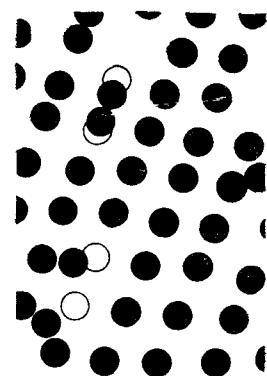


Рис. 8. Нарушения периодической решетки частиц полистирола с радиусом 950 Å, вызванные переходом частиц через потенциальный барьер в первичный минимум

\* Эта глава написана совместно с И. Ф. Ефремовым.

деленной однородной численной концентрацией. В одних случаях эта концентрация не намного меньше, чем численная концентрация ПКС, в других — много меньше, а иногда становится практически равной нулю.

Возникновение локальных, упорядоченных структур возможно в двух случаях: когда силы притяжения преобладают над силами отталкивания и когда возникают стесненные условия.

В первом случае вследствие превышения на дальних расстояниях сил притяжения над силами отталкивания и сохранения силового (потенциального) барьера частицы могут длительно фиксироваться друг относительно друга за счет дальней потенциальной ямы. Фиксация микроЭкспонентов во вторичном минимуме (дальнняя агрегация) обнаружена сравнительно давно многими исследователями и подтверждается результатами большого числа работ, появившихся в последнее время и направленных на изучение влияния на дальнюю агрегацию электролитов, размера, формы и концентрации коллоидных частиц, а также действия внешних электрических и магнитных полей, увеличивающих силы притяжения между частицами<sup>126</sup>. Распределение частиц между упорядоченной и аморфной «фазами» зависит от концентрации и валентности ионов, концентрации, размера и формы частиц, природы среды и др.

Экспериментальные данные, полученные различными исследователями, подтверждают теоретические выводы. В частности, хорошо оправдывается закон

$$nz^x = \text{const},$$

где  $n$  и  $z$  — концентрация и валентность противоионов, выражающих влияние электролитов на порог агрегации во вторичном минимуме. Теоретически вычисленные и экспериментально найденные значения показателя степени  $\chi$  как для быстрой коагуляции ( $\chi=6$ ), так и для дальней агрегации ( $\chi=2,5 \div 3,5$ ) находятся в хорошем согласии<sup>127</sup>.

Во втором случае упорядоченные структуры возникают под действием внешних, в том числе электрических сил, вследствие появления стесненных условий в каком-либо месте устойчивой дисперсии, что связано с увеличением локальной концентрации коллоидных частиц. К таким ПКС относятся «шиллерные» слои, гелеобразные осадки, образующиеся в некоторых дисперсных системах, а также сливки. В практике для создания указанных условий широко применяют воздействие на дисперсии центробежных полей<sup>135, 136</sup>. Можно принять в первом приближении, что эти поля не изменяют величину сил, действующих между сближающимися поверхностями. Возникающие при этом структуры аналогичны ПКС с ограниченным объемом среды и обнаруживают соответственно легкую обратимость; они могут служить модельными системами при изучении образования и свойств ПКС в стесненных условиях.

Представляет интерес исследование закономерностей распределения частиц между упорядоченной и неупорядоченной «фазами» в поле центробежных сил в зависимости от свойств системы и параметров поля. Подобным же образом с помощью электрического или магнитного полей получают требуемые по плотности и другим свойствам концентрированные «фазы» (например, электрофоретические покрытия).

Возможность равновесия квазикристаллической «фазы» с «аморфной фазой» меньшей концентрации теоретически показана в работах Киркуда<sup>137</sup> и подтверждена результатами машинных экспериментов Альдера и сотр.<sup>138</sup>. Согласно этим работам, модельная система из одинаковых твердых сфер (или дисков), между которыми отсутствуют какие-либо силы дальнодействия (притяжения или отталкивания), при объемном заполнении системы около 0,5 образует периодическую квази-

кристаллическую решетку. Это упорядочение по теории Кирквуда есть парадоксальное следствие чисто хаотического движения отдельных частиц. При этом авторы обнаружили, что эта квазикристаллическая «фаза» может равновесно сосуществовать с «аморфной фазой» несколько меньшей концентрации.

Некоторые исследователи применили чисто статистический подход Кирквуда — Альдера к объяснению образования квазикристаллических структур в латексах. Так, в водных дисперсиях полистирола с объемным содержанием твердого полимера менее 0,4 наблюдали расслоение на «фазы» в присутствии электролита<sup>139</sup>; в бензольных дисперсиях полиметилметакрилата, значительно набухающего в бензоле, такое расслоение происходило при объемном содержании частиц полимера 0,1—0,2<sup>140</sup>. Наконец, высококонцентрированный полистирольный латекс получили ультрафильтрацией (под прессом) исходного латекса, стабилизированного ПАВ, с последующим прибавлением к нему больших количеств электролита. При концентрации KCl около 1 моль/л образуется упорядоченная «фаза» с эффективным объемным содержанием полимера ~0,5. Авторы<sup>141</sup> считают, что результаты этих экспериментов подтверждают правильность теории Кирквуда — Альдера.

К сожалению, авторы в общем интересных работ<sup>139—141</sup> очень мало охарактеризовали дисперсию (не указаны потенциал поверхности частиц в дисперсиях с малой концентрацией ионов, электропроводность среды, степень набухания частиц, и др.). Отсутствуют данные о том, как изменяется концентрация неупорядоченной «фазы» с течением времени. Поэтому возникает сомнение в достоверности объяснения результатов данного авторами в предположении отсутствия силового взаимодействия. Кроме того, при более низком содержании электролита концентрация квазикристаллической фазы падает. Авторы тем не менее считают возможным применение теории Кирквуда — Альдера к изученным системам при условии замены истинного объема частиц «эффективным» объемом частиц, превышающим первый за счет сил отталкивания, обусловленных диффузными ионными слоями.

С этим нельзя согласиться, так как теория Кирквуда — Альдера выведена для твердых сфер в отсутствие сил отталкивания конечного радиуса действия. Случай, когда вследствие ионно-электростатического отталкивания расстояния между соседними частицами существенно превышают расстояния, указываемые этой теорией, очевидно должны интерпретироваться иной теорией, в которой структурообразующим фактором служат силы отталкивания, а также силы молекулярного притяжения. Такие сравнительно малоконцентрированные периодические коллоидные структуры давно известны<sup>94, 125</sup> и наблюдались самими авторами<sup>143</sup>. Еще Бернал и Фанкхен<sup>142</sup> обнаружили, например, для вируса табачной мозаики, что средние расстояния между частицами закономерно растут с понижением концентрации электролита, что есть следствие роста радиуса действия сил отталкивания. Они допустили, что в этих периодических структурах каждая частица совершает колебательное броуновское движение вокруг положений, в которых силы отталкивания, исходящие из соседних частиц, взаимно уравновешиваются. Очевидно, что частицы, расположенные на границе с другой, значительно менее концентрированной «фазой», не могут находиться в равновесии, если со стороны соседних частиц на них действуют только силы отталкивания. Их равнодействующая будет выталкивать частицы, расположенные на границе, наружу, т. е. в менее концентрированную фазу. Однако равновесие возможно, если наряду с силами отталкивания действуют силы дальнодействующего притяжения. Количественные расчеты

условий такого равновесия с учетом существующей теории сил электростатического отталкивания и молекулярного притяжения содержится в работе<sup>127</sup>. Фазовые расслоения при коацервации золей с палочкообразными частицами приводят к появлению анизотропной фазы (тактоидов), аналогичной нематическим жидким кристаллам. Примером может служить квазикристалл вируса табачной мозаики<sup>142, 144</sup>.

Теория этого явления была дана Онзагером<sup>145</sup>, также исходившим из расчета осмотического давления и химического потенциала коллоидной системы. Он основывался на общем выражении, взятом из статистической механики:

$$p = kT \frac{\partial \ln B}{\partial V}, \quad (87)$$

где  $V$  — объем системы, а  $B$  равно:

$$B(N, V, T) = \frac{1}{N} \int \exp \left( -\frac{W_N}{kT} \right)_{i=1}^{i=N} \Pi (dq_i); \quad (88)$$

здесь  $N$  — число частиц,  $W_N$  — потенциальная энергия взаимодействия частиц, которая зависит от их конфигурации, определяемой обобщенными координатами  $q_i$ .

Онзагер, в отличие от Лэнгмюра, рассматривает случай несферических частиц, в частности палочек и дисков. Для вычисления функции  $B$  Онзагер пользуется методом Майера — Майера<sup>146</sup>, пренебрегая, как и Лэнгмюр, силами Ван-дер-Ваальса, а также, в начале своих выкладок, силами ионно-электростатического отталкивания, но учитывая силы отталкивания при непосредственном контакте частиц. В итоге довольно сложных расчетов Онзагер нашел, что возможно расслоение системы на две устойчиво существующие «фазы»: изотропную и анизотропную. В состоянии равновесия концентрация последней больше, чем первой, в 1,34 раза, что близко к опытным данным. Для того, чтобы такое расслоение произошло, объемное содержание частиц золя должно быть выше определенного предела, когда влияние эффективного объема частиц на осмотическое давление сделается достаточно весомым. Важнейший результат теории Онзагера — чем больше отклоняются частицы от изометрической формы (при которой эффективный объем равен четырехкратному объему соответственно частиц), тем при более низких степенях объемного заполнения системы может наблюдаться «фазовое» расслоение. Так, в случае палочкообразных частиц критическое объемное значение, выше которого наблюдается выделение анизотропной фазы с ориентированными частицами, обратно пропорционально отношению длины частиц к их поперечнику. Таким образом получила объяснение способность золя с вытянутыми частицами образовывать тактоиды.

Далее в своей статье<sup>145</sup> Онзагер учел влияние сил ионно-электростатического отталкивания, которым пренебреж вначале. Этот учет приводит для золей с палочкообразными частицами к выводу, что при расчете критической концентрации начала коацервации эффективный диаметр частиц следует увеличить на величину  $\delta$ , приблизительно пропорциональную толщине ионных атмосфер. В результате «эффективное» объемное содержание частиц увеличивается, достигая критического теоретического значения при меньшем фактическом объемном содержании. Такой эффект облегчения коацервации в системах с палочкообразными частицами при падении концентрации электролитов также наблюдается на опыте.

Эффект, найденный Онзагером, должен зависеть с одной стороны от влияния на осмотическое давление вращательного броуновского движе-

ния анизометрических частиц и, с другой стороны, от их ориентации. Все же количественное согласие теории с опытом по некоторым данным отсутствует<sup>147</sup>. Для систем со сферическими частицами теорию развил Исахара<sup>148, 149</sup>.

Следует подчеркнуть, что коллоидные квазифазы, аналогичные обычным фазам,— особый частный случай. Его проявление требует прежде всего хотя бы соблюдения приблизительной монодисперсности и определенных интервалов концентрации и температур. Этот случай не должен давать повода преуменьшать фундаментальные отличия дисперсных, типично гетерогенных систем с присущей им изменчивостью дисперсности и решающей ролью поверхностных явлений на межфазных границах от обычных однофазных систем.

### VIII. МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Отмеченное выше принципиальное различие между коллоидными и истинными, или молекулярными, растворами не исключает существования своего рода полуколлоидных систем, занимающих промежуточное положение. К таким системам принадлежат мицеллярные растворы. Они термодинамически вполне устойчивы и одновременно обладают определенной степенью дисперсности, способной меняться при изменении температуры и состава. При этом мицеллы имеют некоторый разброс по молекулярному (точнее, мицеллярному) весу, хотя часто и весьма малый. В связи с существованием мицеллярных растворов уместно рассмотреть общий вопрос о возможности и условиях существования термодинамически устойчивых дисперсных систем. В работах<sup>150—153</sup> этот вопрос был поставлен в следующей упрощенной форме. Потребуем, чтобы удовлетворялись условия существования минимума свободной энергии монодисперсной системы по отношению к такому виртуальному ее изменению, при котором меняется размер частиц, но сохраняется монодисперсность. Естественно, такой род равновесия не имеет ничего общего с равновесием периодических структур. Очевидно, что искомые условия необходимы, но не достаточны, так как сохраняется возможность самопроизвольного нарушения монодисперсности.

Одно из условий, указанных в<sup>161</sup>, имеет вид:

$$\sigma \ll \frac{\gamma kT}{R^2}, \quad (89)$$

где  $\sigma$  — свободная энергия единицы поверхности раздела частиц радиуса  $R$  с дисперсионной средой,  $\gamma$  — численный коэффициент.

Смысл этого условия в том, что при достаточно малых значениях  $\sigma$  система не будет стремиться к уменьшению своей дисперсности в процессе старения, так как уменьшение свободной поверхности энергии в таком процессе компенсируется увеличением энтропии. Как бы мала (но конечно) ни была величина  $\sigma$ , условие (89) может выполняться только в том случае, если радиус частиц меньше некоторой величины. Самоизвольное диспергирование произвольно крупной фазы может поэтому наступить только путем отделения от нее достаточно мелких частиц, что может произойти, в частности, как указано в<sup>152, 153</sup>, за счет внутренних напряжений, энергия которых, освобождаясь, позволяет преодолевать активационный энергетический барьер, препятствующий такому процессу «коллоидного растворения».

Однако, как было отмечено в<sup>151, 154</sup>, условие (89) должно быть дополнено условием, которое могло бы в отличие от первого помешать

неограниченному увеличению дисперсности вплоть до образования истинного раствора. Это условие в<sup>154</sup> дано в виде:

$$-\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} > 2. \quad (90)$$

Рассмотрим вопрос о том, для каких систем это условие может реализоваться. Согласно Щербакову<sup>155</sup> (см. также<sup>156</sup>), для однокомпонентных систем зависимость свободной поверхностной энергии от радиуса сферических частиц удовлетворяет соотношению:

$$-\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} = -1, \quad (91)$$

которое несовместимо с условием (90). Вместе с тем эта несовместимость с условием (90) может не иметь силы по трем причинам. Во-первых, условие (91) справедливо только в асимптотическом случае при  $R \rightarrow \infty$ . Во-вторых, оба условия могут изменить свой вид для случая многокомпонентных систем. В-третьих, условие (91) было выведено для молекул, взаимодействующих на основе центральных сил, и, как можно полагать, неприменимо к дифильным молекулам (например, молекулам мыла), противоположные концы которых имеют сродство к разным по полярности фазам.

Следует отметить, что получение условий равновесия не сопровождалось анализом того, в каких именно системах эти условия могут реализоваться. Вопрос несомненно очень трудный для разрешения, но одновременно и наиболее важный. Поэтому обратимся к экспериментальным результатам.

До сего времени твердо установлены только два типа вполне (термодинамически) устойчивых коллоидно-дисперсных систем — критические эмульсии и мицеллярные растворы. Теория критических эмульсий была дана впервые Фольмером<sup>157-159</sup> и улучшена в<sup>160, 161</sup>. Однако капельки этих эмульсий по своей нестабильности имеют больше сходства с ассоциатами в полярных жидкостях, чем с устойчивыми коллоидными частицами. Поэтому вряд ли можно критические эмульсии относить к разряду коллоидных или даже полуколлоидных систем.

Мицеллярные растворы, к которым, например, принадлежат растворы мыла\*, имеют крупное практическое значение, весьма разнообразны, и обычно состоят из двух или более компонентов, по крайней мере один из которых обладает высокой поверхностной активностью.

Литература, посвященная мицеллярным растворам, чрезвычайно обширна и содержит много работ теоретического характера. В данном обзоре мы не можем их обсуждать, а ограничимся только замечаниями общего характера, связанными с проблемой устойчивости дисперсных систем. Как известно, мицеллы имеют различную форму, чаще всего сферическую, цилиндрическую или пластинчатую<sup>162</sup>. Поверхность цилиндрических мицелл неизотропна (не обладает круговой симметрией) и направления вдоль образующих цилиндра отличаются по свойствам от направлений вдоль касательных к периметрам нормальных сечений. Это можно в ряде случаев объяснить такой ориентацией находящихся на поверхности дипольных молекул, при которой проекция дипольного момента молекул на поверхность мицеллы\*\* лежит в одном из этих двух

\* В последнее время внимание обращено на устойчивые микрозмульсии. Они по сути являются разновидностью мицеллярных растворов.

\*\* Существование такого наклона монослоев диполей хорошо известно и, кроме того, следует из электрооптических исследований Толстого и Спартакова<sup>163, 164</sup>; теория этого явления изложена в работах Дерягина и Шулепова<sup>165, 166</sup>.

направлений. Для сильно вытянутых мицелл по условиям минимума свободной энергии эти проекции должны быть касательны к периметрам сечений цилиндрической поверхности<sup>164</sup>, образуя замкнутые цепочки, и потому внешнее электростатическое поле весьма слабо. В то же время, если считать по аналогии с формулой (90), что образование мицеллярного раствора из молекулярного связано с зависимостью  $\sigma$  от кривизны поверхности, то в применении к цилиндрическим мицеллам надо обобщить уравнение (91), введя производные свободной межфазной энергии от главных радиусов кривизны поверхности, из которых одна равна нулю, а другая  $1/r$  ( $r$  — радиус мицеллы).

## IX. ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ЖИДКИХ ПЛЕНОК

Хорошо известно, что многие мицеллярные растворы в определенной области концентраций и температур образуют жидкокристаллические, например смектические фазы<sup>167, 168</sup>. Такие системы похожи на слоеный пирог (см. рис. 9). Одни слои (W) состоят из полярной, в большинстве случаев водной фазы, другие (C) — из углеводородной фазы; на границе фаз расположены слои дифильных поверхностно-активных молекул, ориентированных полярным концом в сторону водной фазы. Часто прослойки углеводородной фазы отсутствуют и между соседними слоями водной фазы находятся только бимолекулярные ориентированные слои дифильных молекул (аналогичные липидным мембранам). Вся система в целом имеет одномерную периодическую структуру.

Те же растворы способны образовывать устойчивые тонкие симметричные пленки типа пенных<sup>169</sup>, толщина которых в состоянии равновесия, однако, отличается от периода идентичности указанных жидкокристаллических структур, даже когда в последних отсутствуют неполярные прослойки<sup>170</sup>.

Очевидно, что задача теории состоит в том, чтобы объяснить причину образования и устойчивости как таких смектических структур, так и изолированных симметричных пленок. Термодинамическая устойчивость свободных пленок, обеспечиваемая равновесием между капиллярным всасыванием и расклинивающим давлением, была впервые доказана Дерягиным и Титиевской<sup>171, 172</sup>. В первую очередь возникает вопрос о природе сил отталкивания, которые уравновешивают вандерваальсову слагающую расклинивающего давления, стремящуюся эти прослойки утоньшить, и тем самым обеспечивают равновесную полимолекулярную толщину водных прослоек. Равновесная толщина так называемых первичных свободных пленок, наблюдавшихся при низких концентрациях электролитов, в основном определяется силами ионно-электростатического отталкивания и составляет несколько сотен ангстрем. Первичные пленки метастабильны и при определенных усло-

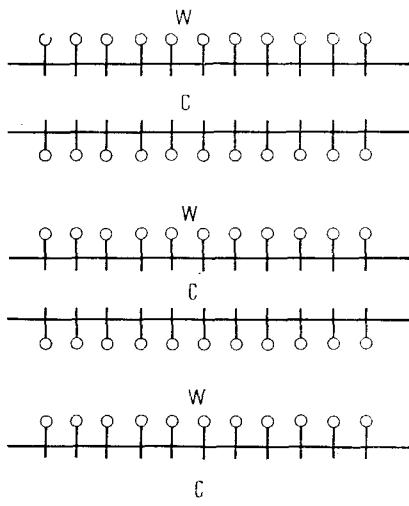


Рис. 9. Схема одномерно периодического мицеллярного раствора

виях либо прорываются, либо скачкообразно переходят во вторичные или перреновские пленки. В определенных условиях те и другие способны сосуществовать, будучи разделены границей раздела (в форме окружности или ее дуги), на которой толщина пленки изменяется скачком<sup>174, 175, 195</sup>. Вторичные пленки, наблюдаемые при высоких концентрациях электролитов, при которых электростатическая слагающая расклинивающего давления не эффективна, имеют толщины  $\approx 20-60 \text{ \AA}$ <sup>173-178</sup>.

В свете данных ряда экспериментальных работ<sup>179-182</sup>, одной из причин сохранения водными прослойками их толщины может быть структурная составляющая расклинивающего давления. По существу та же

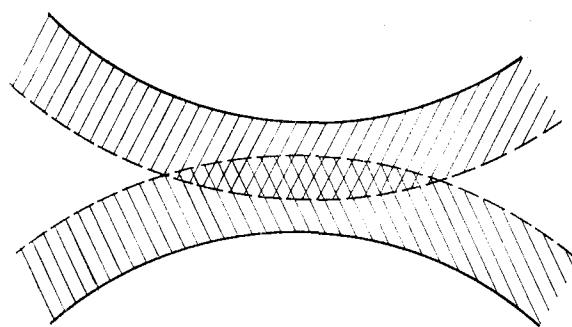


Рис. 10. Схема перекрытия поверхностных слоев

идея была высказана в работе<sup>183</sup>. Происхождение этой составляющей следующее. Слои воды на границе раздела водной фазы с гидрофильной поверхностью или гидрофильными функциональными группами молекул, адсорбированных на поверхности раздела, приобретают под влиянием последних структуру, отличную от той, которая имеется в объеме. Отличие может заключаться, например, в модификации сетки водородных связей, а также в эффектах поляризации молекулярных диполей, чему должна способствовать ориентированная адсорбция дифильных молекул<sup>184, 185</sup>. При уточнении водной прослойки может наступать перекрытие граничных слоев, принадлежащих обеим поверхностям прослойки (рис. 10). При таком перекрытии должно произойти разрушение особой структуры периферических частей граничных слоев, вследствие чего возрастет количество воды, обладающей свойствами объемной фазы. Этот процесс порождает изменение свободной энергии системы, что неизбежно сопряжено с возникновением расклинивающего давления. Роль структурных особенностей в устойчивости вторичных пленок подтверждается тем, что водные растворы поверхностно-активных веществ, стабилизирующих эти пленки, способны образовывать жидкокристаллические фазы.

Вторичные пленки разрушаются в результате образования точечного прорыва, или самопроизвольного, или под действием искры, или при прохождении  $\alpha$ -лучей<sup>169</sup>.

Теория прорыва вторичных пленок в простейшем случае, когда этот процесс, не сопровождаясь локальными изменениями толщин, идет только в двух измерениях, была развита Гутопом и Дерягиным<sup>197</sup>. Следует отметить, что допущение чисто двухмерного течения всех участков пленки в процессе нуклеации — образования зародышевой дырки — является довольно грубым первым приближением. К первичным, более

толстым пленкам, это приближение совсем неприложимо, что значительно осложняет построение строгой теории их прорыва или перехода во вторичные пленки.

Теории, позволяющие рассчитать критические толщины и другие условия спонтанного перехода первичных пленок во вторичные, были развиты в работах<sup>198–203</sup>, которые мы не имеем возможности излагать здесь.

Одна из важных задач теории устойчивости дисперсных систем заключается в развитии количественной теории структурной составляющей расклинивающего давления. Основная трудность на этом пути связана с тем, что характер структуры даже в объеме воды является предметом дискуссии и не может считаться надежно установленным.

Другим примером квазидисперской системы строго периодического строения в одном направлении является монтмориллонит в состоянии внутрикристаллического набухания<sup>186</sup>. Механизм первой стадии набухания, когда толщина водных прослоек между элементарными сетчатыми кристаллическими прослойками с толщиной порядка 10 Å отвечает немногим молекулярным слоям, можно сравнить с образованием жидкокристаллических смектических фаз, сопровождающихся появлением слагающей расклинивающего давления. При малой ионной силе окружающего раствора наступает вторая стадия набухания, называемая осмотической. При этом под влиянием ионно-электростатической слагающей расклинивающего давления могут образовываться водные прослойки с равновесной толщиной от 10—20 до 300 Å, в зависимости от ионной силы<sup>186</sup>. Измерения их толщин с помощью дифракции рентгеновских лучей могут служить проверкой (на модели) теории взаимодействия заряженных поверхностей в растворах электролитов и теории образования коллоидных слоистых структур, в том числе «шиллерных» слоев.

Осложнением при малых толщинах является по существу коллективный характер вандерваальсовых взаимодействий близко расположенных кристаллических элементарных слоев (чешуек), а при больших толщинах и низких значениях расклинивающего давления — механическое защемление чешуек со стороны торцов прилипающими соседними чешуйками<sup>187</sup>. Поэтому большие удобства для модельных исследований представляет изучение равновесного состояния свободных симметричных пленок, впервые обнаруженного и исследованного в работах<sup>171–178</sup>. В этом случае можно варьировать задаваемое расклинивающее давление и измерять толщину пленки и водной прослойки оптическими методами. Ряд экспериментальных исследований позволил получить количественное подтверждение теории электростатической и вандерваальсовой слагающей расклинивающего давления<sup>189</sup>.

Наиболее полное подтверждение этой теории было получено Дерягинным, Воропаевой и Кабановым при использовании в качестве модели взаимодействия частиц в золях металлов, скрещенных металлических проволочек в растворах электролитов, потенциал которых можно было менять поляризацией<sup>190–194</sup>. Помимо подтверждения указанной теории, эти измерения позволили определить константу вандерваальсовых взаимодействий. Одновременно были обнаружены не охватываемые теорией более низкие значения расклинивающего давления в точке нулевого заряда и при высоких (порядка нескольких молей на литр) концентрациях. Таким образом, для определенных случаев была подтверждена теория расклинивающего давления тонких прослоек, позволяющая рассчитывать их равновесные толщины.

## Х. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕОДИНАКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Выше дана теоретическая трактовка устойчивости дисперсных систем и тонких пленок для случаев взаимодействия тождественных по природе и заряду поверхностей. Взаимодействие неодинаково заряженных поверхностей различной природы рассмотрено в работах<sup>204, 205</sup>. Наиболее существенны следующие выводы теории.

Электрическая слагающая расклинивающего давления разноименно заряженных поверхностей при всех расстояниях отрицательна, т. е. соответствует притяжению. Поверхности, заряженные до неодинаковых потенциалов одного и того же знака, меняют знак взаимодействия от отталкивания на больших расстояниях до притяжения на малых. Силовой барьер при сближении зависит от потенциала только той поверхности, которая заряжена до более низкого потенциала. Вандерваальсовая слагающая расклинивающего давления прослоек между телами различной природы может быть положительной (этот вывод был подтвержден позднее<sup>206, 207</sup> в рамках макроскопической теории межмолекулярных сил). Если при этом поверхности заряжены до весьма высоких, но разноименных потенциалов, то справедливо обращенное правило Гарди — Шульце: порог быстрой коагуляции наступает при уменьшении концентрации до значения, обратно пропорционального шестой степени заряда ионов (для случая симметричного электролита).

Эта теория гетерокоагуляции получила дальнейшее развитие в работах<sup>208, 209</sup>. Рассмотрен также был случай поверхностей с заданными плотностями поверхностного заряда<sup>210—212</sup>. Деверо и Дебрайн<sup>213</sup> опубликовали таблицы для электрической слагающей расклинивающего давления. Смилгой<sup>214</sup> рассмотрен случай произвольной смеси электролитов. Случай низких потенциалов, рассмотренный вначале в<sup>215</sup>, позднее более подробно рассмотрен в<sup>216, 217</sup>.

Опытные подтверждения теория получила в ряде работ; в частности, обращение правила Гарди — Шульце было подтверждено Чернобережским<sup>218</sup>. Строго количественное сопоставление эксперимента с теорией затруднено в основном сложностью определения эффективного потенциала поверхности частиц. В этом отношении представляют интерес модельные опыты, в которых изучались условия слипания двух капель ртути, поляризованных до различных потенциалов<sup>219, 220</sup>, а также капель ртути и стекла<sup>221—223</sup>. Слипание ртутных капель в углеводородной среде исследовал Зонтаг<sup>224</sup>. Расклинивающее давление прослойки электролита между стеклом и поляризованной каплей ртути изучено в<sup>225</sup>. Теория гетерокоагуляции проверялась и получила подтверждение<sup>226, 227</sup> также путем наблюдения прилипания дисперсных частиц к врачающемуся диску. Следует подчеркнуть, что гетерокоагуляция представляет собой более широкий круг явлений, чем гомокоагуляция, являющаяся ее частным случаем. При этом гетерокоагуляция лежит в основе таких крупных практических проблем, как флотация<sup>228—231</sup>, водоочистка в фильтрах<sup>232</sup>, крашение, прилипание биологических клеток и др.<sup>233</sup>. Поэтому развитие, проверка и применение теории гетерокоагуляции несомненно заслуживает большего внимания и усилий (см. также<sup>234</sup>).

## XI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный обзор показывает, что теория устойчивости дисперсных систем и тонких пленок имеет важнейшее значение для учения о коллоидах и для ряда областей поверхностных явлений. Несмотря на огромную литературу по этой проблеме, опубликованную за 40 лет, остается еще большое поле для дальнейшего ее развития и исследо-

ваний, в особенности касающихся количественной проверки теории. Необходимо также более четко подходить к самому определению понятия устойчивости коллоидов, строго дифференцируя ее различные виды и аспекты и избегая односторонности.

Необходимо подчеркнуть, что развитие теории устойчивости коллоидов и расклинивающего давления как ее основы привело к развитию и чисто физической проблемы молекулярных сил, и электрохимической проблемы двойного ионного слоя. Такое стимулирующее действие учения об устойчивости коллоидов заслуживает того, чтобы на нем в заключение остановиться подробнее.

Хотя и ранее было известно, что молекулярное взаимодействие в конденсированных средах неаддитивно, тем не менее до 1955 г. было общепринято, следуя Дебуре, Брадлею и Гамакеру, находить взаимодействие макрообъектов путем интегрирования парных дисперсионных взаимодействий по их объемам. Первое ограничение этой процедуры было указано Казимиром<sup>235</sup>, развившим более точную квантовую теорию дисперсионных взаимодействий, учитывающую конечную скорость распространения электромагнитных колебаний. В результате молекулярное притяжение на расстояниях, существенно больших, чем характерная длина, когда уже полностью проявляется электромагнитное запаздывание, начинает ослабевать на одну степень расстояния быстрее.

Казимир также впервые<sup>236</sup> дал пример макроскопической теории вандерваальсовых сил, построив ее для случая двух металлических пластин, разделенных расстояниями, при которых полностью проявляется электромагнитное запаздывание. Первой работой, показавшей на опыте неприложимость метода Гамакера для расчета притяжения макрообъектов, была работа Дерягина и Абрикосовой<sup>237—241</sup>. В этой работе впервые была корректно измерена сила притяжения стеклянной (и кварцевой) линзы к такой же пластинке в зависимости от величины разделяющего их зазора\*. Оказалось, что экспериментальное значение силы притяжения в диапазоне зазоров 500—5000 Å много меньше, чем дает применение формулы Гамакера. Этот результат послужил толчком для развития Лифшицем<sup>243</sup> макроскопической теории вандерваальсовых сил, действующих между макрообъектами любой природы.

Экспериментальные данные совпадали в пределах ошибки измерений с расчетными данными, полученными из формул для случая полного проявления электромагнитного запаздывания. В дальнейшем Дерягиным и Абрикосовой были проведены измерения на других объектах (парах кварц — хром, смешанный кристалл NaBr—NaI), и во всех случаях было показано соответствие теории с экспериментом<sup>244, 245</sup>. Позже к аналогичному выводу пришли экспериментаторы, применяющие другие методы. В последнее время удалось продвинуться и в область таких зазоров, для которых справедливы предельные законы, пренебрегающие электромагнитным запаздыванием<sup>246, 247</sup>. В частности, в работах<sup>248, 249</sup> впервые проведены измерения молекулярного притяжения двух металлических объектов.

Отсылая читателя к обзорам<sup>250, 277</sup> экспериментальных исследований и дальнейших теоретических разработок, отметим следующее.

В работе Дзялошинского, Лифшица и Питаевского<sup>251</sup> теория была распространена на случай, когда взаимодействующие пластиинки погру-

\* Опубликованные одновременно измерения Овербека и Спарная<sup>242</sup> вследствие не-  
полного удаления случайных электрических зарядов были ошибочны. Они дали зна-  
чения сил притяжения, в тысячи раз превышающие истинное молекулярное притяже-  
ние и даже большие, чем дает подсчет без учета электромагнитного запаздывания.

жены в любую среду, что представляет особый интерес для коллоидной науки. При этом очень важно, что общие формулы позволяют заранее вычислить силу взаимодействия, если известны характерные участки оптических спектров поглощения обоих тел и среды. Эта возможность в ряде случаев проверенная на опыте, имеет исключительную ценность для теории устойчивости дисперсных систем.

В работах последнего времени, направленных на дальнейшее развитие теории двойного электрического слоя (ДС), учтено влияние: собственного объема ионов и парных корреляций на структуру ДС<sup>252</sup>, поляризации ДС на электрофорез и диффузиофорез<sup>253</sup>; адсорбированных ионов на строение и поляризуемость ДС<sup>254</sup>, а также рассмотрены вопросы дискретности ДС<sup>255</sup>, определения потенциала поверхности сферических частиц<sup>256</sup> и сравнения условий постоянного потенциала и постоянного заряда поверхности в теории ДЛФО<sup>257</sup>. Кроме того, опубликованы результаты исследований взаимодействия ДС заряженных поверхностей: в растворе смеси электролитов<sup>258</sup>; плоских частиц в концентрированных дисперсиях, содержащих дисперсионную среду с низкой диэлектрической проницаемостью<sup>260</sup>; при постоянных зарядах поверхностей<sup>49, 263</sup>, а также при постоянном потенциале одной поверхности и постоянном заряде другой<sup>264, 266</sup>.

В ряде работ сделана интересная попытка единого рассмотрения энергии взаимодействия (вандерваальсовы притяжения и электростатического отталкивания) заряженных поверхностей<sup>267, 268</sup>, проведено совместное рассмотрение низкочастотных электромагнитных флуктуаций и статистического распределения заряда между двумя пластинами<sup>269, 270</sup>, учтено влияние диэлектрической проницаемости среды на энергию иона, находящегося вблизи раздела<sup>271</sup>. В работе<sup>272</sup> метод изображений применен для расчета энергии взаимодействия двух разнородных диэлектриков, разделенных слоем третьего диэлектрика. Взаимодействие поверхностей, обладающих энергетическими и геометрическими неоднородностями, рассмотрено в<sup>273, 274</sup>. Обзор литературы по поверхностным силам в дисперсных системах см.<sup>275–278</sup>. Устойчивость черных углеводородных пленок разносторонне рассмотрена в монографии Круглякова и Ровина<sup>279</sup>. Различные вопросы устойчивости коллоидов обсуждены в<sup>280</sup>. Расклинивающее давление жидкокристаллических пленок рассмотрено в<sup>281</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. March, Kolloid. Z., 45, 97 (1928).
2. H. Schulze, J. Prakt. Chem., (2), 25, 431 (1882).
3. H. Schulze, Там же, 27, 320 (1883).
4. S. E. Linder, H. Picton, J. Chem. Soc., 67, 62 (1892).
5. S. E. Linder, H. Picton, Там же, 87, 1906 (1905).
6. H. Schulze, J. Prakt. Chem., 27, 323 (1883).
7. W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc., 66, 110 (1900).
8. W. B. Hardy, Z. phys. Chem., 33, 385 (1900).
9. Ю. М. Глазман, Колloid. ж., 24, 275 (1962).
10. Yu. M. Glazman, Disc. Faraday Soc., 42, 255 (1966).
11. W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc., 66, 110 (1900).
12. W. B. Hardy, Z. phys. Chem., 33, 385 (1900).
13. E. F. Burton, Phil. Mag., 11, 425 (1906).
14. E. F. Burton, Там же, 12, 472 (1906).
15. E. F. Burton, Там же, 17, 583 (1909).
16. H. Freundlich, Kappillarchemie, Bd II, Akadem. Verlagsges., Leipzig, 1932.
17. H. R. Kruyt, H. G. Bungenberg de Jong, Z. Phys. Chem., 100, 250 (1922).
18. H. R. Kruyt, H. G. Bungenberg de Jong, Kolloidchem. Beihefte, 28, 1 (1928).
19. H. Kallmann, M. Willsätter, Naturwiss., 20, 952 (1932).
20. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 21 (1936).
21. H. C. Hamaker, Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 55, 1015 (1936).

22. H. C. Hamaker, Там же, 56, 727 (1937).
23. H. C. Hamaker, Chem. Weekblad., 35, 47 (1938).
24. H. C. Hamaker, Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 55, 1015 (1936).
25. H. C. Hamaker, Там же, 56, 3 (1937).
26. Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., 1937, 1119.
27. B. V. Derjaguin, Acta Physicochim. URSS, 10, 333 (1939).
28. B. V. Derjaguin, Trans. Faraday Soc., 36, 730 (1940).
29. Б. В. Дерягин, Колloid. ж., 6, 291 (1940).
30. I. Langmuir, J. Chem. Phys., 6, 885 (1938).
31. E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, p. 92, Elsevier Publ., N. Y.—Amsterdam, 1948, p. 92.
32. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гос. Изд. техн.-теор. лит., М., 1954, § 34.
33. A. J. Babchin, J. Colloid. Interface Sci., 49, 390 (1974).
34. B. V. Derjaguin, Там же, 56, 492 (1976).
35. Б. В. Дерягин, Колloid. ж., 37, 1015 (1975).
36. G. Bell, S. Levine, J. Colloid. Interface Sci., 56, 218 (1976).
37. B. V. Derjaguin, Kolloid Z., 69, 155 (1934).
38. N. Fuchs, Z. Physik, 89, 735 (1934).
39. B. V. Derjaguin, Trans. Faraday Soc., 36, 731 (1940).
40. Б. В. Дерягин, Колloid. ж., 7, 285 (1941).
41. H. Eilers, J. Korff, Chem. Weekblad, 33, 358 (1936).
42. H. Eilers, J. Korff, Trans. Faraday Soc., 36, 229 (1940).
43. F. Powis, Z. phys. Chem., 89, 186 (1915).
44. B. V. Derjaguin, S. S. Dukhin, Bull. Inst. Mining and Metallurg., (London), № 651 (1961).
45. B. V. Derjaguin, S. S. Dukhin, Transact. Inst. Mining and Metallurg. (London), 70, pt 5, 221 (1960—1961).
46. Б. В. Дерягин, Н. Д. Шукакидзе, ДАН СССР, 134, 376 (1960).
47. B. V. Derjaguin, N. D. Chukakidze, Bull. Inst. Mining and Metallurg., № 656 (1961).
48. B. V. Derjaguin, N. D. Chukakidze, Trans. Inst. Mining and Metallurg. (London), pt 10, 569 (1960—1961).
49. P. Bergmann, P. Löw-Beer, H. Zocher, Z. phys. Chem., A181, 301 (1938).
50. A. N. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 36, 79 (1940).
51. J. Langmuir, Science, 88, 430 (1938).
52. B. V. Derjaguin, L. D. Landau, Acta Physicochim. URSS, 14, 633 (1941).
53. Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, Ж. эксп. теор. физики, 11, 802 (1941); 15, 663 (1945).
54. S. Levine, Proc. Roy. Soc., A170, 145, 165 (1939).
55. S. Levine, J. Chem. Phys., 7, 831 (1939).
56. S. Levine, G. P. Dube, Compt. rend., 208, 1812 (1939).
57. S. Levine, G. P. Dube, Trans. Faraday Soc., 35, 1125, 1141 (1939).
58. A. J. Corkill, L. Rosenhead, Proc. Roy. Soc., A172, 410 (1939).
59. E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, см. <sup>31</sup>, p. 51.
60. В. М. Муллер, в сб. Исследования в области поверхностных сил. «Наука», М., 1967, стр. 270.
61. В. М. Муллер, Колloid. ж., 31, 427 (1969).
62. В. М. Муллер, в сб. Поверхностные силы и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 245.
63. B. V. Derjaguin, Trans. Faraday Soc., 36, 203 (1940).
64. Б. В. Дерягин, Колloid. ж., 6, 293 (1940).
65. E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, см. <sup>31</sup>, p. 63.
66. В. Н. Шилов, Колloid. ж., 34, 147 (1972).
67. В. Н. Шилов, Там же, 37, 1143 (1975).
68. J. E. Jones, S. Levine, J. Colloid. Interface Sci., 30, 241 (1969).
69. С. С. Духин, Б. В. Дерягин, Н. М. Семенихин, ДАН СССР, 192, 357 (1970).
70. Y. Ikeda, J. Phys. Soc. Japan, 8, 49 (1953).
71. E. L. Mackor, Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 70, 717 (1951).
72. Б. В. Дерягин, Колloid. ж., 39, 1139 (1977).
73. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Там же, 1, 385 (1935).
74. B. V. Derjaguin, E. V. Obukhov, Acta Physicochim. URSS, 5, 1 (1936).
75. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., 1937, 1121.
76. B. V. Derjaguin, M. M. Kusakov, Acta Phys. Chim. URSS, 10, 25, 153 (1939).
77. Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Колloid. ж., 38, 438 (1976).
78. B. V. Derjaguin, Kolloid. Z. u. Z. Polymere, 263, 492 (1975).
79. D. H. Napper, R. J. Hunter, in MTP Internat. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. 1, v. 7, ed. A. Buckingham, M. Kerker, 1972, p. 280.
80. R. H. Ottewill, in Annual. Rep. Progr. Chem., Sect. A, 66, 183 (1969) (publ. 1970).
81. В. М. Муллер, Колloid. ж., 31, 548 (1969).
82. Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, Там же, 24, 382 (1962).

83. Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, Там же, 25, 282 (1963).
84. О. Г. Усьяров, Там же, 37, 79 (1975).
85. Colloid Science, ed. H. R. Kruyt, vol. I, Amserdam, 1952; ИЛ. М., 1955.
86. H. Reerink, J. Th. G. Overbeek, Disc. Faraday Soc., 18, 74 (1954).
87. B. V. Derjaguin, Там же, 42, 307 (1966) (Summary and Remarks).
88. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, Коллоид. ж., 34, 878 (1972).
89. Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, в сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 7.
90. K. Norrish, Disc. Faraday Soc., 18, 120 (1954).
91. М. В. Серебровская, О. Г. Усьяров, В. М. Муллер, Коллоид. ж., 34, 730 (1972).
92. H. Van Olphen, An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience, N. Y., 1963.
93. Croat. Chem. Acta, 42, № 2 (1970).
94. S. Okamoto, S. Hachisu, J. Colloid. Interface Sci., 62, 172 (1977).
95. Ю. И. Яламов, в сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1964, стр. 113.
96. P. Rich mond, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 1154 (1975).
97. Б. В. Дерягин, В. М. Муллер, ДАН СССР, 225, 601 (1975).
98. J. Th. G. Overbeek, in Colloid. Science, v. 1, ed. H. R. Kruyt, Elsevier Publ., Amsterdam, p. 333, 1952.
99. L. H. Princen, W. H. Kwolek, Rev. Sci. Instrum., 36, 646 (1956).
100. P. Favelen, H. Smith, J. Colloid. Interface Sci., 45, 100 (1973).
101. Б. В. Дерягин, Г. Я. Власенко, ДАН СССР, 63, 155 (1948).
102. Б. В. Дерягин, Г. Я. Власенко, Коллоид. ж., 13, 249 (1951).
103. B. V. Derjaguin, G. Ya. Vlasenko, J. Colloid Sci., 17, 605 (1962).
104. Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева, Коллоид. ж., 25, 739 (1963).
105. B. V. Derjaguin, N. M. Kudryavceva, J. Colloid. Interface Sci., 17, 605 (1962).
106. B. V. Derjaguin, N. M. Kudryavceva, in The Law of Mass-Action, A Centenary Volume, Oslo, 1964, p. 79.
107. Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева, Коллоид. ж., 26, 61 (1964).
108. P. Favelen, A. Smith, J. Colloid. Interface Sci., 45, 573 (1973).
109. Б. В. Дерягин, В. М. Муллер, ДАН СССР, 176, 869 (1967).
110. B. V. Derjaguin, V. M. Muller, J. Colloid. Interface Sci., 56, 154 (1976).
111. B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Там же, 36, 97 (1971).
112. E. P. Honig, G. J. Roebbersen, P. H. Wiersoma, J. Colloid. Interface Sci., 36, 97 (1971).
113. Н. М. Кудрявцева, Г. А. Мартынов, Б. В. Дерягин, С. Ф. Ванаев, Коллоид. ж., 36, 1173 (1976).
114. Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, ДАН СССР, 100, 299 (1955).
115. Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, Коллоид. ж., 18, 13 (1956).
116. Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, Е. А. Стрельцова, Там же, 20, 149 (1958).
117. В. М. Барбай, Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, Там же, 23, 381 (1961).
118. В. М. Барбай, Ю. М. Глазман, в сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1967, стр. 207.
119. Е. Ф. Желович, Ю. М. Глазман, В. М. Барбай, В. Б. Барбай, Коллоид. ж., 31, 831 (1969).
120. S. Levine, J. E. Jones, Kolloid. Z. u. Z. Polymere, 230, 306 (1969).
121. E. Bresler, J. Colloid. Interface Sci., 33, 278 (1970).
122. I. Langmuir, J. Chem. Phys., 6, 893 (1938).
123. E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier Publ., 1948, p. 125.
124. И. Ф. Ефремов, Периодические коллоидные структуры, «Химия», Л., 1971.
125. И. Ф. Ефремов, в сб. Успехи коллоидной химии, «Наука», М., 1973, стр. 30.
126. I. F. Efremov, in Surface and Colloid. Science, ed. E. M. Matijevic, v. 8, Wiley, N. Y., 1975, ch. 2.
127. И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров, Успехи химии, 45, 877 (1976).
128. И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, ДАН СССР, 113, 846 (1957).
129. И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, Коллоид. ж., 19, 757 (1957).
130. Г. М. Лукашенко, И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров, в сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1972, стр. 35.
131. A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, J. Kobayashi, S. H. Hachisu, J. Colloid. Interface Sci., 44, 330 (1973).
132. J. F. Hamilton, F. A. Hamm, J. Appl. Phys., 27, 190 (1956).
133. P. A. Hiltner, I. M. Krieger, J. Phys. Chem., 73, 2386 (1969).
134. J. W. Vanderhoff, H. J. Van den Hul, R. J. M. Tausk, J. Th. G. Overbeek, Clean Surfaces: Theory Preparation and Characterisation for Interfacial Studies, ed. G. Goldfinger, Marcel Dekker, N. Y., 1970, p. 15.
135. S. Rohrsetzer, I. Kerek, E. Wolfram, Kolloid. Z. u. Z. Polymere, 245, 529 (1971).
136. M. S. El-Aasser, A. A. Robertson, Там же, 251, 241 (1973).
137. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 919 (1939).

138. B. J. Alder, W. G. Hoover, D. A. Young, Там же, 49, 3688 (1968).
139. S. Hachisu, Y. Kobayashi, A. Kose, J. Colloid. Interface Sci., 42, 342 (1973).
140. A. Kose, S. Hachisu, Там же, 46, 460 (1974).
141. S. Hachisu, J. Kobayashi, Там же, 46, 470 (1974).
142. J. D. Bernal, J. Fankuchen, J. Gen. Physiol., 25, 111 (1941).
143. S. Okamoto, S. Hachisu, J. Colloid. Interface Sci., 43, 30 (1973).
144. I. B. Donnet, J. Polym. Sci., 12, 53 (1954).
145. L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627 (1949).
146. J. E. Mayer, M. G. Mayer, Statistical Mechanics, John Wiley, N. Y., 1940.
147. V. Parsegian, S. Brenner, Nature, 259, 632 (1976).
148. A. Isachara, J. Chem. Phys., 18, 1446 (1950).
149. A. Isachara, Там же, 19, 1142 (1951).
150. Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Коллоид. ж., 20, 645 (1958).
151. А. В. Перцов, Л. И. Мирнин, Н. В. Перцов, Е. Д. Шукин, ДАН СССР, 158, 1166, 1964.
152. В. М. Барбай, Ю. М. Глазман, П. А. Ребиндер, Г. И. Фукс, Е. Д. Шукин, Коллоид. ж., 32, 321 (1970).
153. А. И. Русанов, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Там же, 30, 573 (1968).
154. Ю. М. Глазман, Коллоид. ж., 30, 804 (1968).
155. Л. М. Щербаков, в сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1964, стр. 17.
156. R. C. Tolman, J. Chem. Phys., 16, 758 (1948).
157. M. Volmer, Z. phys. Chem., 125, 151 (1927).
158. M. Volmer, Там же, 135, 281 (1931).
159. M. Volmer, Там же, 206, 181 (1957).
160. Е. Д. Шукин, Н. П. Федосеева, Л. А. Качанова, П. А. Ребиндер, ДАН СССР, 189, 123 (1969).
161. Л. А. Качанова, Н. П. Федосеева, В. М. Кучумова, А. В. Перцов, П. А. Ребиндер, Коллоид. ж., 35, 838, 843 (1973).
162. P. A. Winsor, Chem. Rev., 68, 2 (1968).
163. Н. А. Толстой, А. А. Спартаков, А. А. Трусов, в сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1967, стр. 56.
164. Н. А. Толстой, Э. Л. Китанина, А. А. Трусов, Е. В. Рудакова, А. А. Спартаков, Коллоид. ж., 35, 497 (1973).
165. Б. В. Дерягин, Ю. В. Шулепов, Коллоид. ж., 38, 245 (1976).
166. Ю. В. Шулепов, Б. В. Дерягин, Там же, 38, 1143 (1976) Surface Sci., 81, 149 (1979).
167. S. Friberg, in Advances in Liquid Crystals, v. 2, Acad. Press, N. Y., 1976, p. 173.
168. S. Friberg, J. Colloid. Interface Sci., 55, 614 (1976).
169. K. K. J. Myself, J. Gen. Physiol., 52, 113 (1968).
170. K. Roberts, Nature, 253, 52 (1975).
171. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, ДАН СССР, 89, 1041 (1953).
172. B. V. Derjaguin, A. S. Titievskaya, Discuss. Faraday Soc., № 18, 27 (1954).
173. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Коллоид. ж., 22, 398 (1960).
174. B. V. Derjaguin, A. S. Titievskaya, Proc. II Internat. Congress Surface Active, v. 1, Butterworths, London, 1957, p. 211.
175. B. V. Derjaguin, J. Colloid. Interface Sci., 19, 119 (1964).
176. А. Д. Шелудко, ДАН СССР, 123, 1074 (1958).
177. J. M. Corkill, J. F. Goodman, D. K. Haisman, S. P. Harrold, Trans. Faraday Soc., 57, 821 (1961).
178. J. M. Corkill, J. F. Goodman, C. P. Ogden, Там же, 6, 583 (1965).
179. Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, Ж. физ. хим., 29, 1010, 1755 (1955).
180. B. V. Derjaguin, Z. M. Zorin, Proc. II Internat. Congress Surface Active, v. 2, Butterworths, London, 1957, p. 145.
181. B. V. Derjaguin, Chem. Scripta Acta (Sweden), 9, 97 (1976).
182. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, J. Colloid. Interface Sci., 49, 249 (1974).
183. J. S. Clunie, J. F. Goodman, P. C. Symons, Nature, 216, 1203 (1967).
184. S. Friberg, J. Colloid. Interface Sci., 47, 291 (1973).
185. T. Waoller, Там же, 45, 372 (1973).
186. K. Norrish, Disc. Faraday Soc., 18, 120 (1954).
187. H. Van Olphen, J. Colloid. Interf. Sci., 17, 660 (1962).
188. А. Д. Шелудко, ДАН СССР, 127, 149 (1959).
189. A. D. Scheludko, Adv. Colloid. Interface Sci., 1, 391 (1967).
190. Б. В. Дерягин, Т. Н. Воропаева, Б. Н. Кабанов, ДАН СССР, 128, 981 (1959).
191. Б. В. Дерягин, Т. Н. Воропаева, Б. Н. Кабанов, Коллоид. ж., 24, 396 (1962).
192. B. V. Derjaguin, T. N. Voropaeva, J. Colloid. Interface Sci., 19, 113 (1964).
193. Б. В. Дерягин, Я. И. Рабинович, Коллоид. ж., 31, 47 (1969).
194. Б. В. Дерягин, В. М. Муллер, Я. И. Рабинович, Там же, 31, 304 (1969).
195. M. Van den Tempel, J. Colloid Interface Sci., 13, 125 (1958).
196. D. Exerova, Compt. rend. Acad. Bulg. Sci., 23, 547 (1970).

197. Б. В. Дерягин, Ю. В. Гутоп, Коллоид. ж., 24, 431 (1962).
198. A. J. De Vries, Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 77, 783 (1958).
199. A. Scheludko, Z. Electrochem., 61, 220 (1957).
200. A. Scheludko, Proc. Konikl. Ned. Akad. Wet., B65, 87 (1962).
201. А. Д. Шелудко, в сб. Успехи коллоидной химии, «Наука», М., 1973, стр. 51.
202. A. Vrij, J. Colloid Sci., 19, 1 (1964).
203. A. Vrij, J. Th. G. Overbeek, J. Am. Chem. Soc., 90, 3074 (1968).
204. Б. В. Дерягин, Коллоид. ж., 16, 425 (1954).
205. B. V. Derjaguin, Discuss. Faraday Soc., 18, 85 (1954).
206. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лишиц, Л. П. Питаевский, Ж. эксп. теор. физики, 37, 229 (1959).
207. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лишиц, Л. П. Питаевский, Успехи физ. наук, 73, 394 (1961).
208. O. F. Devereux, P. L. de Bruyn, J. Chem. Phys., 37, 2147 (1962).
209. O. F. Devereux, P. L. de Bruyn, J. Colloid. Sci., 19, 302 (1964).
210. S. Usui, Heterocoagulation, in Progress in Surface and Membrane Science, v. 5, Acad. Press, N. Y., 1972, p. 223.
211. G. R. Wiese, T. W. Healy, Trans. Faraday Soc., 66, 490 (1970).
212. R. J. Rush, J. A. Kitchener, J. Colloid. Interface Sci., 35, 1656 (1971).
213. O. F. Devereux, P. L. de Bruyn, Interaction of Plane-Parallel Double Layers, M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.
214. В. П. Смилга, Коллоид. ж., 22, 615 (1960).
215. Б. В. Дерягин, В. Г. Левин, ДАН СССР, 98, 985 (1954).
216. R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc., 62, 1638 (1966).
217. A. Bleier, E. Matijevic, J. Colloid. Interface Sci., 55, 510 (1976).
218. Ю. М. Чернобережский, Е. В. Голикова, Коллоид. ж., 36, 115 (1974).
219. A. Watanabe, R. Gotoh, Kolloid. Z. Polymere, 191, 36 (1963).
220. A. Watanabe, M. M. Matsumoto, R. Gotoh, Там же, 201, 147 (1965).
221. S. Usui, T. Yamasaki, J. Shimoizaka, J. Phys. Chem., 71, 3195 (1967).
222. S. Usui, T. Yamasaki, J. Colloid. Interface Sci., 29, 629 (1969).
223. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская, Ж. физ. хим., 21, 675 (1947).
224. K. Strenge, H. Sonntag, Tenside, 6, 61 (1969).
225. Б. В. Дерягин, А. В. Городецкая, А. С. Титиевская, В. Н. Яшин, Коллоид. ж., 23, 535 (1961).
226. J. K. Marshall, J. A. Kitchener, J. Colloid. Interface Sci., 22, 342 (1966).
227. G. E. Clint, J. H. Clint, J. M. Corkill, T. Walker, J. Colloid. Interface Sci., 44, 121 (1973).
228. Б. В. Дерягин, В. Д. Самыгин, в сб. Трудов Гинцветмета, № 19, Металлургиздат, М., 1962, стр. 240.
229. Б. В. Дерягин, В. Д. Самыгин, Коллоид. ж., 26, 179 (1964).
230. Б. В. Дерягин, С. С. Духин, Н. Н. Рудев, Там же, 38, 251, 1015 (1976).
231. A. Bleier, E. D. Gooddard, R. D. Kulkarni, J. Colloid. Interface Sci., 59, 490 (1977).
232. С. С. Духин, О. Д. Куриленко, В. Д. Гребенюк, Коллоид. ж., 37, 859 (1975).
233. C. J. van Oss, R. J. Good, A. W. Neumann, J. D. Wieser, P. Risenberg, J. Colloid. Interface Sci., 59, 505 (1977).
234. D. C. Prieve, E. Ruckenstein, Там же, 63, 317 (1978).
235. H. G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 73, 360 (1948).
236. H. B. G. Casimir, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap., 51, 793 (1948).
237. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, ДАН СССР, 90, 1055 (1953).
238. B. V. Derjaguin, J. Chem. Soc. Faraday Disc., № 18, 24 (1954).
239. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, ДАН СССР, 108, 214 (1956).
240. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Ж. техн. физики, 21, 945 (1951).
241. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Ж. эксп. теорет. физики, 30, 993 (1956); 31, 3 (1957).
242. J. Th. Overbeek, M. J. Sparnay, J. Colloid. Interface Sci., 7, 343 (1952).
243. Е. М. Лишиц, Ж. эксп. теор. физики, 29, 94 (1955).
244. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лишиц, Успехи физ. наук, 64, 493 (1958).
245. B. V. Derjaguin, I. I. Abrikosova, J. Phys. Chem. Solids, 5, 1 (1958).
246. D. Tabor, R. H. S. Winterton, Nature, 219, 1120 (1968).
247. J. M. Israelachvili, D. Tabor, Nature, Phys. Sci., 236, 106 (1972).
248. Я. И. Рабинович, Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, ДАН СССР, 233, 349 (1977).
249. B. V. Derjaguin, Ya. I. Rabinovich, N. B. Churaev, Nature, Phys. Sci., 265, 520 (1977); 272, 313 (1978).
250. Ю. С. Баращ, В. Л. Гинзбург, Успехи физ. наук, 116, 5 (1975).
251. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лишиц, Л. П. Питаевский, Там же, 73, 381 (1961).
252. Г. А. Мартынов, в сб. Успехи коллоидной химии, «Наука», М., 1973, стр. 86.
253. С. С. Духин, Там же, стр. 98.
254. G. M. Bell, P. L. Levine, J. Colloid. Interface Sci., 41, 275 (1972).
255. И. С. Жигулева, В. П. Смилга, в сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 220.

256. S. L. Brenner, R. E. Roberts, J. Phys. Chem., 20, 77 (1973).  
257. J. E. Jones, S. Levine, J. Colloid. Interface Sci., 90, 241 (1969).  
258. S. Levine, J. E. Jones, Kolloid. Z., Z. Polymere, 230, 306 (1969).  
259. E. Bresler, J. Colloid. Interface Sci., 33, 278 (1970).  
260. C. S. Chen, S. Levine, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 11, 68, 1497 (1972).  
261. C. S. Chen, S. Levine, J. Colloid. Interface Sci., 43, 599 (1973).  
262. S. Levine, Croat. Chem. Acta, 42, 377 (1970).  
263. R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc., 64, 1638 (1966).  
264. R. G. Wiese, T. W. Healy, Там же, 66, 490 (1970).  
265. N. F. H. Ho, H. Toguchi, W. J. Higuchi, J. Pharm. Sci., 62, 851 (1973).  
266. Hiroyuki Ohshima, Kolloid. Z.-Z. Polymere, 252, 158 (1974).  
267. G. M. Bell, G. C. Peterson, J. Colloid. Interface Sci., 41, 542 (1972).  
268. G. Kar, S. Schandor, T. S. Mika, Там же, 44, 347 (1973).  
269. E. Barouch, J. W. Perram, E. R. Smith, Stud. Appl. Math., 52, 175 (1973).  
270. E. Barouch, J. W. Perram, E. R. Smith, Proc. Roy. Soc., A334, 49 (1973).  
271. J. W. Perram, M. N. Barber, Molec. Phys., 28, 131 (1974).  
272. R. A. Graig, J. Chem. Phys., 60, 3523 (1974).  
273. Ф. С. Каплан, И. Ф. Ефремов, О. Г. Усьяров, в сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 131.  
274. Ф. С. Каплан, О. Г. Усьяров, Колloid. ж., 36, 258 (1970).  
275. I. N. Izraelashvili, B. W. Ninham, J. Colloid. Interface Sci., 58, 14 (1977).  
276. I. Mahanty, B. W. Ninham, Dispersion Forces, Acad. Press, London—N. Y., 1976.  
277. V. A. Parsegian, in JUPAQ Commision 1.6 Colloid and Surface Chemistry (Enriching Topics from Colloid and Surface Science), ed. H. van Olphen, K. J. Mysels, La Jolla, N. Y., 1975.  
278. R. H. Ottewill, J. Colloid. Interface Sci., 58, 357 (1977).  
279. П. М. Кругляков, Ю. Г. Ровин, Физико-химия черных углеводородных пленок, «Наука», М., 1978.  
280. J. Chem. Soc. Faraday Disc., № 65 (1978).  
281. E. Perez, J. Proust, L. Ter Minassian-Saraga, E. Manev, Colloid Polymer Sci., 255, 1003, 1133 (1977).

Институт физической химии АН СССР, Москва