

УДК 532.526; 532.135; 532.74; 532.133; 532.137; 541.18; 531.71; 541.68.

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ СДУВАНИЯ

Дерягин Б. В., Карасев В. В.

Описан метод изучения граничной вязкости жидкостей, основанный на том, что при течении слоя жидкости по плоской стенке под действием струи газа, протекающей над ним, пленка принимает клиновидную форму (метод сдувания). Показано, что профиль образующегося клина подобен профилю скоростей, что позволяет по этому профилю определять вязкость в функции расстояния до подложки. Другой метод послойного определения вязкости основан на измерении толщины пленки в зависимости от продолжительности сдувания на определенном расстоянии от границы смачивания. Для определения профиля пленки применялись оптические, в частности эллипсометрические методы.

Для расширения круга объектов исследования был разработан метод изучения граничной вязкости летучих соединений и дана его теория. Он был применен к гексадекану и было обнаружено понижение вязкости на близких расстояниях от стенки.

Библиография — 67 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1110
II. Метод сдувания	1111
III. Прибор для изучения граничной вязкости методом сдувания	1113
IV. Изучение граничной вязкости жидкостей с применением оптических методов	1114
V. Изучение граничной вязкости органических жидкостей в процессе сдувания	1125
VI. Изучение граничной вязкости летучих жидкостей	1128

I. ВВЕДЕНИЕ

Основой теории устойчивости коллоидов [1] служит, как известно, представление о расклинивающем давлении тонких слоев жидкостей и его составляющих. Первоначально при построении теории лиофобных дисперсных систем принимались во внимание только две составляющие расклинивающего давления — ионно-электростатическая и молекулярная [1]. В дальнейшем для объяснения устойчивости лиофильных дисперсных систем было введено понятие структурной составляющей расклинивающего давления, для краткости — структурных сил. Впервые представление о существовании этой составляющей было выдвинуто одним из авторов данного обзора на основе опытов со смачивающими и адсорбционными пленками на гидрофильных поверхностях [2—5]. Эти силы возникают в результате перекрытия граничных слоев, структура которых изменена на анизотропную по сравнению с изотропной структурой той же фазы в объеме. Исходя из этого были предприняты попытки создать количественную теорию структурных сил [6, 7].

Для утверждения самой основы этого подхода важное значение имеют установление независимыми, прямыми методами существования и выяснение характера структурных особенностей граничных слоев на лиофильных подложках. Трудность этой задачи обусловлена малой толщиной и возможной неоднородностью граничных слоев с особой структурой. Поэтому прямые структурные методы дают обычно только некоторую усредненную характеристику. Исключение составляет метод, основанный на определении ослабления плоскополяризованного света, проходящего через тонкий слой жидкости, в зависимости от его толщины, предложенный и разработанный Поповским, Алтоизом и другими авторами [8—18]. Однако этот метод применим только к определенному классу жидкостей, например, для замещенных бензола или бензойной

кислоты, которые обладают специфическим сильным поглощением в определенной области спектра.

В настоящем обзоре изложены итоги экспериментов по «послойному» измерению вязкости методом сдувания смачивающих пленок различных органических жидкостей. Эти измерения позволили установить изменения вязкости, наступающие при приближении к твердой подложке, в зависимости от расстояния от нее. Тем самым доказываются и изменение структуры жидкостей в слоях вблизи подложки под ее влиянием, поскольку вязкость является свойством, чувствительным к структурным особенностям.

Определение вязкости тонких жидких слоев представляет непосредственный интерес для изучения процессов массопереноса в узких капиллярах, щелях и дисперсных системах, в частности для трактовки явлений граничной смазки, фильтрации и мембранных процессов.

В ранних исследованиях было использовано течение жидкости через узкие капилляры, например в работах [19] и [20], авторы которых обнаружили аномальные явления при течении воды в пористых телах с диаметром пор 0,15 мкм. Оказалось также, что в результате покрытия стенок пор монослоями олеиновой кислоты скорость потока увеличилась в 7 раз (см. также работы [21, 22]).

Дерягин и Самыгин разработали метод центрифугирования [23, 24]. Он основан на наблюдении движения цилиндрического пузырька воздуха в запаянной трубке, наполненной изучаемой жидкостью. Движение пузырька в направлении оси центрифуги происходит за счет течения жидкости, образующей пленку между пузырьком воздуха и стенками трубки, в обратную сторону. Вязкость η рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{h^3}{rv} j$$

где r — радиус трубки, v — скорость движения пузырька, j — центростремительное ускорение, h — толщина пленки.

Для определения толщины пленки h концы трубки были сужены. Обозначим через V_1 и V_2 объемы жидкости в этих капиллярных концах, S — площадь пленки. Путем энергичного центрифугирования при одновременном подогревании жидкость и смачивающую пленку сгоняли в один конец трубки, заняв в нем объем V_0 . Толщину пленки определяли по формуле:

$$h = \frac{V_0 - V_1 - V_2}{S}$$

Данным методом для некоторых жидкостей было обнаружено повышение вязкости на расстоянии 0,1 мкм от стенки. В одном случае удалось оценить повышение вязкости на расстоянии 0,02 мкм. Отсюда видно, что метод центрифугирования чувствительнее всех предыдущих. Однако и в этом методе течение жидкости происходит под действием объемных сил, что не позволяет определить вязкость как функцию расстояния от стенки.

II. МЕТОД СДУВАНИЯ

Предложенный одним из авторов данного обзора послойный метод измерения граничной вязкости — метод сдувания [25—27] — является уникальным методом, позволяющим определить распределение вязкости по толщине граничного слоя наиболее прямым и наглядным путем. Его суть заключается в следующем. Представим себе канал, ограниченный двумя параллельными плоскостями, которые отстоят друг от друга на небольшое расстояние $H=0,2—1,0$ мм; на одну из стенок нанесен слой

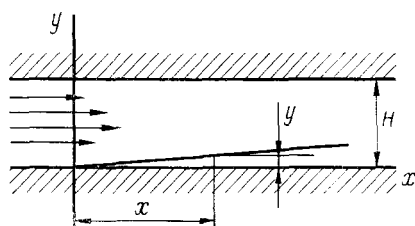


Рис. 1. Схема метода сдувания

испытываемой жидкости (рис. 1). При продувании воздуха или азота в пленке возникает течение. Перепад давления воздуха, возникающий между концами канала, измеряется дифференциальным манометром.

На пленку действуют тангенциальные и нормальные силы. Было показано, что при выполнении ряда условий градиентом нормальных сил можно пренебречь; иными словами, справедливо неравенство

$$\delta = \frac{Q_2}{Q_1} \ll 1$$

где Q_1 — поток под действием тангенциальных сил, Q_2 — поток под действием градиента нормальных сил.

Если к массе воздуха, движущейся в щели, приложить закон сохранения импульса, то имеем:

$$H\Delta p - 2\bar{F}\Delta l = \Delta \int_0^H \rho v^2 dy$$

где \bar{F} — средняя тангенциальная сила трения, Δl — длина щели, ρ — плотность воздуха, v — скорость частиц воздуха, H — ширина щели, Δp — разность давлений на обоих концах щели. Учитывая уравнение непрерывности и применяя параболический закон распределения скоростей в щели, после соответствующих преобразований получим:

$$H\Delta p = 2\bar{F}\Delta l + \frac{8}{15} H\rho v \Delta v \quad (1)$$

Используя соотношения

$$F = \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_{y=0} = 4\eta \frac{v}{H}$$

$$Re = H\rho v_{\max}/\eta$$

где η — вязкость, Re — число Рейнольдса, v_{\max} — максимальная скорость в середине щели, после подстановки в уравнение (1) окончательно получим:

$$\frac{\Delta p}{\Delta l} \approx \frac{dp}{dl} = \frac{2\bar{F}}{H} + \frac{2}{15} Re \frac{\Delta F}{\Delta l} \quad (2)$$

Подставляя полученное выражение в формулу для соотношения потоков, получим:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{4}{3} \frac{h}{H} + \frac{4}{15} Re \frac{h}{\Delta l} \frac{\Delta F}{\bar{F}} \quad (3)$$

Для выполнения условия малости δ должны быть малы отношения h/H , $h/\Delta l$, $\Delta F/\bar{F}$. Что касается первого условия, то допустимо, чтобы $h/H \leq 0,01$. Недопустимость изменения \bar{F} вдоль воздушного потока требует, чтобы соблюдалось неравенство $\Delta F/\bar{F} < 0,05$, которое всегда выполнялось в наших измерениях. Применяя уравнение непрерывности и закон Бойля — Мариотта, заменим $\Delta F/\bar{F}$ на $\Delta p/p$, и получим условие $\Delta p/p < 0,05$, что при p 760 мм рт. ст. легко соблюдается; $h/\Delta l$ в наших опытах было всегда меньше, чем 10^{-4} .

Если допустить, что $Re < 10^3$, что соответствует условию ламинарности сдвигающего потока, то из (1) получим $\delta < 1,4 \cdot 10^{-2}$. Предполагая одновременно, что $\Delta F/\bar{F} < 0,05$ и $H/\Delta l < 0,005$, найдем из (2), что с относительной ошибкой $\sim 2\%$ справедливо соотношение:

$$\bar{F} = \frac{H}{2} \frac{\Delta p}{\Delta l}$$

При достаточно малых величинах δ обеспечивается течение пленки только под действием тангенциальных сил. В силу этого скорость частиц является только функцией расстояния от стенки y и не зависит от расстояния x до границы смачивания, подобно скашиванию колоды

карт. В частности, те же скорости $u(y)$ имеют и точки, расположенные на внешней поверхности смачивающей пленки. Скорость этих последних можно найти по изменениям профиля пленки, полученного в результате сдувания. Если начальный профиль описывается выражением $x=x_0(y)$, а конечный, по истечении времени τ , выражением $x=x(y)$, то $x=x_0+u(y)\tau$. При этом можно написать $u(y)=[x(y)-x_0]/\tau$. По профилю можно судить о вязкости:

$$\eta(y) = \frac{F}{du/dy}$$

При постоянстве η значение du/dy должно быть постоянно, что соответствует уравнению $x(y)=\text{const} \cdot y$, т. е. пленка принимает форму клина с плоской поверхностью. Повышение η при малых y приводит к «затуплению», а понижение — к «заострению» клина.

III. ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГРАНИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ МЕТОДОМ СДУВАНИЯ

Прибор для изучения граничной вязкости методом сдувания [28, 29], изображенный на рис. 2, представляет собой металлический блок 1, с открытой сверху канавкой полукруглого сечения, к которому прикрепляются два блока меньшего размера 2 с патрубками 7 и каналами для

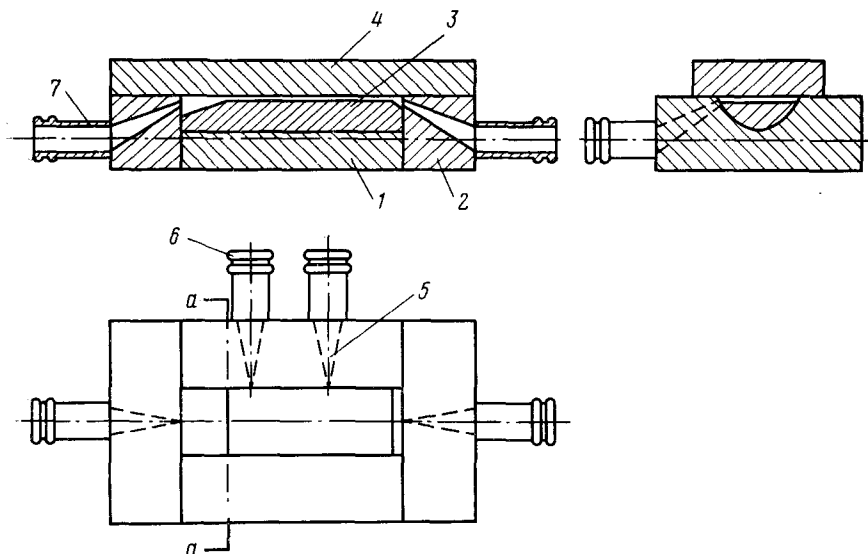


Рис. 2. Прибор для изучения граничной вязкости методом сдувания

впуска и выпуска газа. К одному из патрубков 7 присоединяется шланг, соединяющий прибор с источником газа (баллон с азотом, воздушная подушка и пр.). В блоке 1 имеется канавка, в которую помещают стальной вкладыш 3. Сверху на прибор накладывается стальная или стеклянная пластинка 4 с оптически полированной нижней поверхностью. Между пластинкой 4 и вкладышем 3 образуется зазор, через который продувается воздух или азот. Путем подбора размера вкладышей выяснено, что наиболее подходящий зазор составляет 0,2 мм. Для определения перепада давлений в блоке 1 просверлены два канала 5, соединенные с патрубками 6, к которым присоединяется дифференциальный манометр. Пленка изучаемой жидкости наносится на часть верхней пластинки 4 или на часть вкладыша 3. Граница смачивания должна быть расположена перпендикулярно направлению потока газа (рис. 2, линия aa). В качестве подложки применялась стальная пластинка завода «Калибр» с дополнительной оптической полировкой.

Очистку поверхности производили эфиром. В тех случаях, где требовалась особая чистота, очистка производилась при помощи газового

разряда в аргоне [30]. Пленку наносили методом слива, разработанным одним из авторов данного обзора [31—33]. На поверхность пластинки помещали несколько капель изучаемой жидкости и границу смачивания выравнивали тонкой стеклянной палочкой. При таком методе нанесения в начальный момент пленка неоднородна по толщине. Однако специально поставленные опыты показали, что, в согласии с теорией, это никак не отражается на получаемой в процессе сдвигания картине, даже через короткое время. Был также использован прибор для изучения граничной вязкости с переменным зазором [34].

В тех случаях, когда требуется особая чистота (например, при изучении растворов органических соединений малой концентрации в вазелиновом масле), применяли разборный стеклянный прибор [29], детали которого промывали хромовой смесью с последующей обработкой в газовом разряде.

Впервые методом сдвигания было исследовано турбинное масло и растворы «металлических мыл» в турбинном масле, которые применяют для улучшения смазочных свойств жидкостей [25, 26].

IV. ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

1. Определение толщины слоев интерференционным методом

На рис. 3 приведена интерференционная картина, полученная для 2,5%-ного раствора нафтената алюминия в турбинном масле. На снимке видна узкая первая полоса, что говорит о повышении вязкости жидкости вблизи стенки. Расшифровка такой интерференционной картины приводит к профилю скоростей, изображенному на рис. 4. Подобный профиль скоростей наблюдается при добавлении нафтената алюминия и к другим маслам.



Рис. 3. Интерференционная картина, полученная в эксперименте по сдвиганию 2%-ного раствора нафтената алюминия в турбинном масле; время сдвигания 8 мин

Был проведен цикл работ [35, 36] по изучению свойств различных органических жидкостей высокого молекулярного веса и растворов некоторых полимеров в турбинном и вазелиновом маслах. Для удобства авторы применили для регистрации процесса сдвигания киносъемку. Толщину клиновидной пленки определяли по формуле $h = (2n + 1)\lambda/4$, где n — номер полосы интерференции, λ — длина волны монохроматического света. Вначале было испытано турбинное масло. Из приведенных на рис. 5 кадров видно, что расстояния между полосами одинаковы. Следовательно, вязкость не зависит от расстояния до подложки, что согласуется с результатами работ [25, 26]. Картина выглядит очень эффектно. Наблюдается постепенно замедляющееся раздвижение полос с течением времени. Тонкие полосы, расположенные приблизительно перпендикулярно полосам интерференции — явление паразитное, обусловленное интерференцией в канале для сдвигания благодаря очень высокой монохроматичности источника света.

На рис. 6 приведены кадры, которые показывают течение гексаэтоксидекана, имеющего повышенную вязкость на границе с металлом. В данном случае наблюдается небольшое повышение вязкости в преде-

лах 2—3 полос. На рис. 7 показано течение слоя тетраэтоксигексана; в этом случае вязкость понижается в пределах двух первых полос. Для изучения поведения полимеров при различных температурах прибор термостатировали [37].

При изучении полимеров винилбутилового эфира винипола, их растворов в турбинном масле и некоторых других жидкостей обнаружено изменение вязкости в зависимости от расстояния до твердой стенки в пределах ± 5 —6 мкм. Обнаружено, что при достижении определенной толщины пленки полосы интерференции исчезают и на поверхности пленки появляется «рябь» [35—37]. Эта неустойчивость распространяется на расстояние до 10 мкм (рис. 8, 9). Максимальная неустойчивость наблюдается при некоторых средних концентрациях винипола в турбинном масле, тем более низких, чем выше молекулярная масса винипола.

В некоторых случаях неустойчивость наблюдается и для «чистых» полимеров с узким молекулярно-массовым распределением (ММР). С возрастанием молекулярной массы винипола растет толщина пленки, за пределами которой начинается область неустойчивости интерференционной картины. Неустойчивость проявляется сильнее, если сдвигу предшествовал длительный контакт пленки раствора полимера с металлом. С повышением температуры неустойчивость пленки растворов винипола растет крайне мало в отличие от чистого винипола.

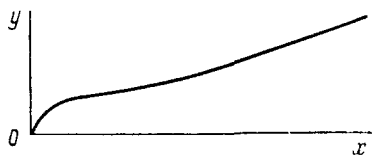


Рис. 4. Профиль скоростей 1—2%-ного раствора наftenата алюминия

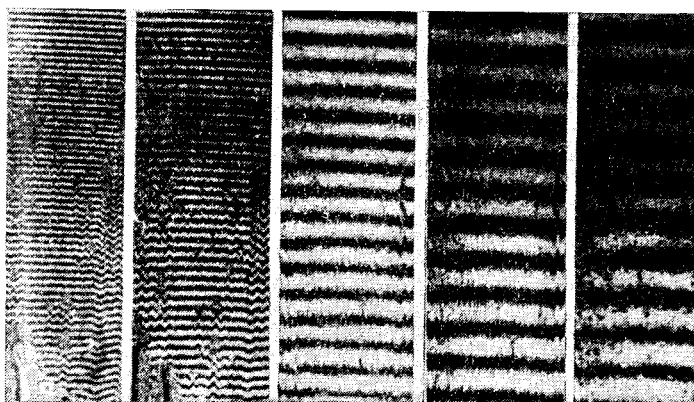


Рис. 5. Интерференционная картина, полученная в процессе сдвигания турбинного масла

Как следует из термодинамических соображений, неустойчивость смачивающей пленки свидетельствует о том, что в соответствующей области толщин производная расклинивающего давления по толщине пленки положительна. Поскольку неустойчивы пленки толщиной в несколько микрон, то, следовательно, при таких толщинах расклинивающее давление и его производная имеют величины, достаточные для того, чтобы происходил распад пленок жидкости даже значительной вязкости. Очевидно, здесь проявляется структурная слагающая расклинивающего давления [38].

Для исследования пленок меньшей толщины использовали более точные оптические методы. Вначале был применен фотометрический метод [39, 40]. Для этой цели выходную щель монохроматора проектировали на клиновидную пленку, полученную при сдвигании. Толщину пленки вычисляли по интенсивности отраженного света. Данным методом для тщательно очищенного вазелинового масла был получен линейный

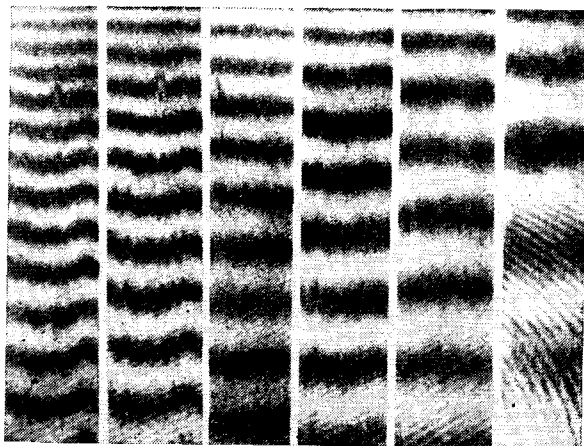


Рис. 6. Интерференционная картина в процессе сдвигания гексаэтоксидекана

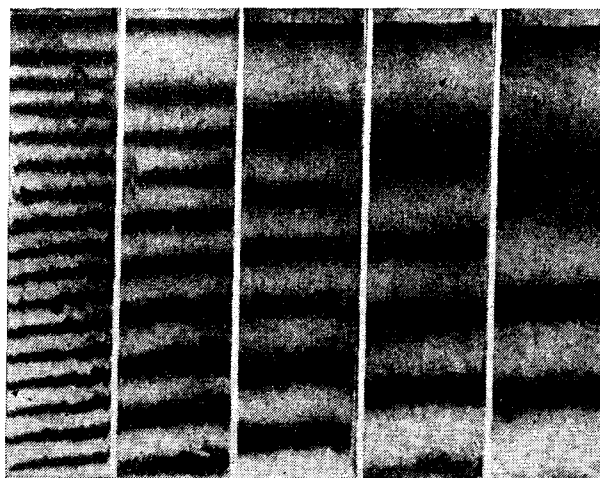


Рис. 7. Интерференционная картина в процессе сдвигания тетраэтоксигексана

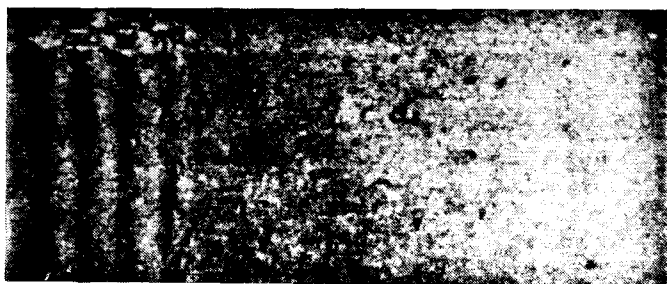


Рис. 8. Интерференционная картина после сдвигания 0,05%-ного раствора винилола молекулярной массы $M=3850$ в турбинном масле ($\Delta p=15$ мм рт. ст., $\tau=5$ мин), виден распад пленки (зона неустойчивости)

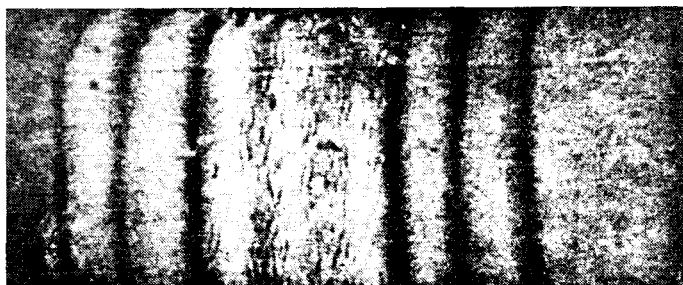


Рис. 9. Интерференционная картина после сдвигания 0,04%-ного раствора винипола $M=2100$ в турбинном масле ($\Delta\rho=25$ мм рт. ст., $\tau=22$ мин)

профиль скоростей, что свидетельствует об отсутствии особой граничной вязкости.

Для дальнейшего увеличения чувствительности метода применяли поляризметрические методы [28].

2. Измерение толщины пленок поляризметрическими методами

При использовании поляризметрических методов для измерения толщины пленок была применена схема, показанная на рис. 10. При отражении плоскополяризованного света от пластинки с нанесенной на нее пленкой слагающие электрического вектора световой волны, лежащие

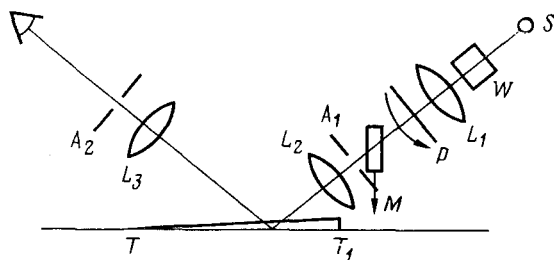


Рис. 10. Схема установки для определения профиля пленки поляризметрическим методом

в плоскости падения и в плоскости, перпендикулярной к ней, имеют различные коэффициенты отражения, отношение которых зависит от толщины пленки. Зная отношение коэффициентов отражения, можно определить толщину пленки.

Для определения отношения коэффициентов отражения была использована установка со стопкой пластин (рис. 10), где S — источник монохроматического света (кварцевая лампа ПРК-2), W — жидкостный светофильтр (раствор азотнокислого неодида с примесью хризондина и эозина), L_1 — конденсорная линза, P — вращающийся поляризатор (поляроид), M — стопка стеклянных пластин размером 9×12 (12 штук), A_1 — раздвижная щель, L_2 — линза, фокусирующая изображение щели на объект, $T - T_1$ — объект исследования — прозрачная пленка на металле или диэлектрике, A_2 — апертурная (щелевая) диафрагма, L_3 — линза, размывающая изображение.

Принцип действия установки заключается в следующем. Если на поверхность металла с нанесенной на нее пленкой направить луч плоскополяризованного света, то горизонтальная и вертикальная составляющие электрического вектора световой волны в общем случае отражаются неодинаково, благодаря чему при вращении поляризатора возникает модуляция светового потока. Максимум интенсивности отраженного света достигается, когда плоскость колебаний вращающегося поляризатора

совпадает с направлением наиболее интенсивной составляющей указанного вектора, а минимум — соответственно с наименьшей (т. е. при повороте на 90°). Как известно, степень поляризации света, проходящего через стопку пластин, зависит от угла между нормалью к ней и падающим на нее лучом. При увеличении этого угла вследствие поворота стопки вокруг оси, перпендикулярной к направлению луча и параллельной направлению колебаний с меньшей амплитудой, степень поляризации возрастает. Таким образом, мы всегда при помощи поворота стопки «ослабить» более интенсивную слагающую вектора электрического поля, сравнив ее с наименее интенсивной. В этом случае модуляция прекращается, что обнаруживается по отсутствию периодических колебаний яркости отраженного света. Соответствующий угол поворота стопки зависит от отношения коэффициентов отражения горизонтальной и вертикальной составляющих вектора электрического поля световой волны.

Для дальнейшего увеличения точности отсчета и расширения диапазона измеряемых толщин в сторону малых значений была применена схема, подобная схеме Друде, с фотоэлектрическим индикатором; эту схему применяли в различных вариантах, причем и источник света, и индикатор меняли местами [41—46]. В настоящее время толщину пленок вычисляют на ЭВМ по соответствующим программам.

Как известно, полированные металлические поверхности обладают микрошероховатостью, т. е. имеют в направлении вдоль пластинки канавки глубиной $\sim 40\text{--}80 \text{ \AA}$ и шириной $80\text{--}160 \text{ \AA}$ ¹. После окончания опыта, они заполняются испытуемой жидкостью. Однако оптические постоянные пластинки, измеренные до и после опыта, оказались очень близкими. Это говорит о том, что жидкость в канавках особого влияния на оптические постоянные подложки не оказывает. Хотя на поверхности металлической пластинки наблюдается хаотическая мозаичная структура, состоящая из островков и впадин с «размытыми» краями, заполненными жидкостью, эффективный показатель преломления этой системы остается близким к показателю преломления, полученному для образца из чистого металла с тонкой оксидной пленкой. Следовательно, отсчет толщин пленок производится от некоторой условной границы, проходящей около вершин пиков рельефа поверхности.

3. Изучение некоторых органических веществ методом сдвигания с применением поляризметрических методов

Объектами изучения граничной вязкости с применением поляризметрических методов служили турбинное масло, вазелиновые масла различных марок: очищенное кислотнo-щелочным методом, подвергнутое обработке над платиновым катализатором по способу Еловича, масло Д-1, очищенное хроматографически аптечное вазелиновое масло. Во всех случаях получены строго линейные профили скоростей. После этого был испытан 2,5%-ный раствор винипола ($M \approx 4000$) в турбинном масле [48]. В этом случае наблюдалось понижение вязкости вблизи стенки на расстоянии до 1000 \AA (рис. 11). При изучении 0,5%-ного раствора синтетического натрий-бутадиенового каучука в турбинном масле [48] обнаружили некоторое повышение вязкости в слое толщиной $100\text{--}200 \text{ \AA}$ (рис. 12).

Дальнейшие измерения проводили на эллипсометрах. Прежде всего был получен профиль скоростей для вазелинового масла, специально очищенного на платиновом катализаторе. Линейный профиль скоростей сохранялся вплоть до толщины 10 \AA (рис. 13). Наконец, было проведено исследование большого числа кремнийорганических соединений [49—56].

¹ По электронно-микроскопическим данным, полученным А. Е. Чалых и З. Е. Шешениной.

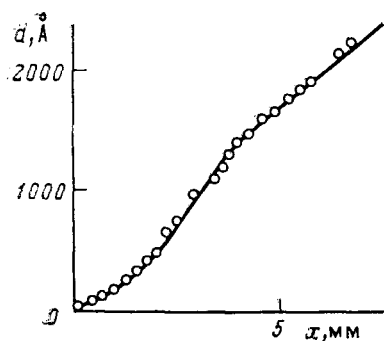


Рис. 11

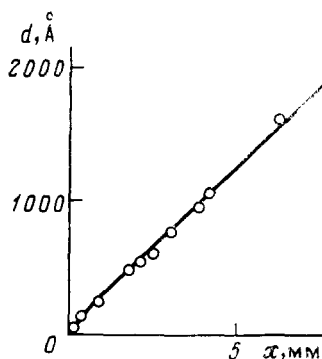


Рис. 12

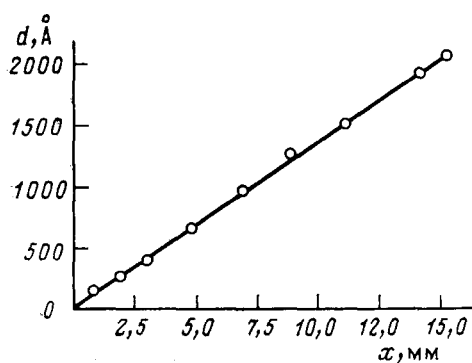


Рис. 13

Рис. 11. Профиль пленки для 2,5%-ного раствора винипола $M \approx 4000$ в турбинном масле, полученный в установке со стопкой пластин

Рис. 12. Профиль пленки для 0,5%-ного раствора натрий-бутадиенового каучука в турбинном масле, полученный в установке с декогерентором

Рис. 13. Профиль пленок очищенного вазелинового масла

Исследование вязкости граничных слоев полимеров представляет особый интерес с точки зрения выяснения влияния их молекулярных характеристик — молекулярной массы, жесткости цепи молекулы, химического состава и уровня межмолекулярного взаимодействия — на свойства граничных слоев полимеров. Отметим, что кремнийорганические полимеры и олигомеры представляют собой очень интересные объекты для исследования граничной вязкости. Во-первых, полиорганосилоксаны сохраняют жидкое состояние в очень широком диапазоне молекулярных масс. Во-вторых, замена метильных групп в полидиметилсилоксанах на другие группы позволяет в достаточно широких пределах варьировать как гибкость полимерных цепей молекулы, так и характер и уровень межмолекулярного взаимодействия в полиорганосилоксанах [57, 58].

Нами исследовались полидиметилсилоксановые жидкости (ПМС) с молекулярными массами от 1000 до 40 000 и вязкостью от 0,05 до 20 Ст [52] (при 20°С) и ряд замещенных олигоорганосилоксанов, содержащих этильные, фецильные, хлорфенильные, γ -трифторпропильные и другие радикалы [54]. Исследование влияния молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) полимера на его поведение в граничных слоях, а также температуры и таких факторов, как фото- и термоокисление, проведено на примере полидиметилсилоксанов. Граничная вязкость их была исследована на поверхности стекла и металла.

Профили скоростей течения пленок ПМС различной молекулярной массы с узким ММР на стали представлены на рис. 14. Общим для них является наличие трех участков кривой, с разным наклоном, а следо-

вательно, и с различной вязкостью соответствующих слоев жидкости. В слое толщиной 20—30 Å наблюдается резкое понижение вязкости жидкостей, в интервале от 20—30 до 150—200 Å вязкость на 30—40% выше, чем в объеме, а вязкость слоя толщиной 150—200 Å не отличается от вязкости в объеме, определенной с помощью капиллярного вискозиметра. Например, для ПМС-5 и ПМС-70 эти величины равны соответственно 4,92 и 4,70; 69,68 и 68,25 сП.

Учитывая чрезвычайную гибкость главной цепи молекул и слабое межмолекулярное взаимодействие, молекулярную структуру ПМС в объеме можно представить как ансамбль частиц, конформационный

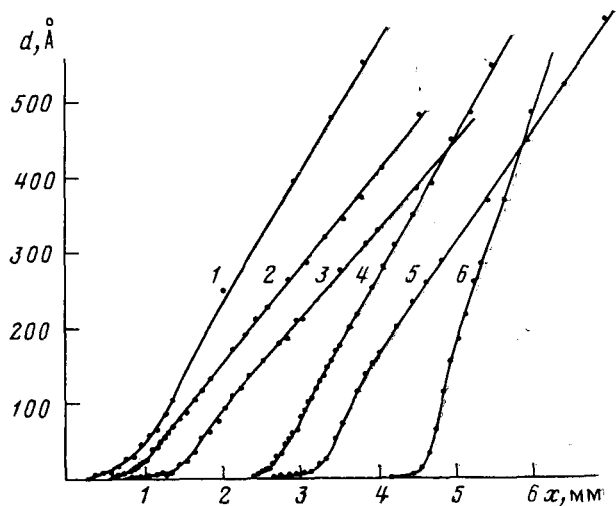


Рис. 14. Профили пленок ПМС различной молекулярной массы с узким ММР 1,2—1,5 на стали: 1 — ПМС-5, 2 — ПМС-10, 3 — ПМС-25, 4 — ПМС-70, 5 — ПМС-400, 6 — ПМС-2000

спектр которых чрезвычайно широк — от клубкообразных до развернутых, с преобладанием первых. Наблюдаемый для пленок ПМС профиль скоростей течения можно объяснить изменением конформационного равновесия молекул ПМС в силовом поле поверхности твердой фазы.

Аномально низкая вязкость ПМС в слоях, примыкающих к поверхности твердой фазы, по-видимому, обусловлена разворачиванием молекулярных клубков и последующей ориентацией развернутых цепей параллельно плоскости подложки. Такой ориентации должна способствовать высокая поляризуемость связи $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$, каждый из атомов которой может стать центром притяжения к поверхности твердой фазы и способствовать горизонтальной ориентации молекул ПМС при адсорбции. Известно, что мономолекулярный слой ПМС при горизонтальной ориентации молекул имеет толщину 5—6 Å. Учитывая это, можно предположить, что «нижний» граничный слой образован несколькими горизонтально ориентированными слоями молекул ПМС. Аномально низкую вязкость в этом случае можно объяснить легким скольжением этих слоев друг относительно друга по плоскостям, ограниченными метильными группами. То, что толщина этого граничного слоя не зависит от молекулярной массы ПМС, подтверждает предположение о горизонтальной ориентации развернутых цепей молекул. В более удаленных от подложки слоях жидкости влияние силового поля твердой фазы ослабляется и происходит разрушение полимолекулярного граничного слоя. При этом ориентация молекул, все еще имеющих развернутую конформацию, становится хаотической; это должно приводить к увеличению вязкости, которое и наблюдается для слоев жидкости толщиной от 20—30 до 150—200 Å. Выше этого уровня вязкость падает, очевидно, вследствие свертывания молекул в клубки и далее остается постоянной и равной вязкости жидкости в объеме. По-видимому, в этой области толщины поверхность

твердой фазы не оказывает влияния на молекулярную структуру жидкости. Согласно данным работ [59, 60], с течением времени «нижние» слои в граничной фазе должны постепенно обогащаться высокомолекулярным компонентом. Это должно привести к возрастанию вязкости ПМС в слоях, достаточно близких к подложке.

Таким образом, вязкость слоев в граничной фазе определяется протеканием двух конкурирующих процессов: упорядоченной горизонтальной ориентации линейных молекул, приводящей к понижению вязкости, и увеличения концентрации высокомолекулярного компонента, приводящей к ее повышению. В ряду ПМС во всех рассмотренных случаях вязкость «нижней» граничной фазы ПМС оказалась пониженной по сравнению с объемной. Это значит, что преобладает процесс ориентации

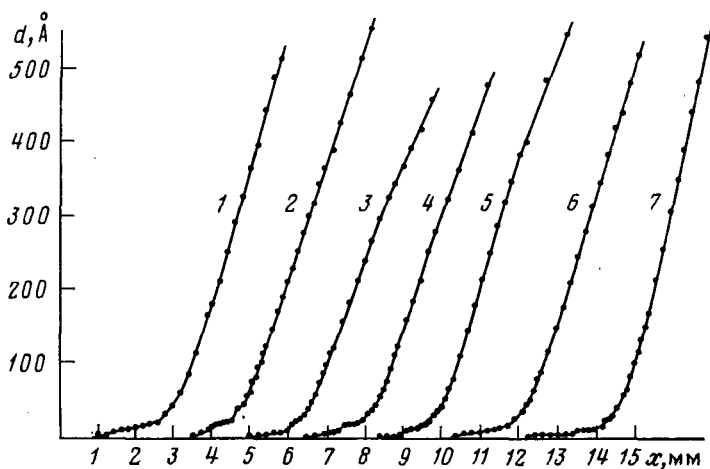


Рис. 15. Профили пленок бинарных смесей ПМС: 1 — ПМС-10, 2 — ПМС-10+ПМС-70, 3 — ПМС-10+ПМС-400, 4 — ПМС-10+ПМС-2000, 5 — ПМС-10+ПМС-20 000, 6 — ПМС-10+ПМС-50 000, 7 — ПМС-10+ПМС-1 000 000

молекул, а поверхностное фракционирование практически не проявляется из-за узкого ММР исследованных ПМС.

Явление фракционирования полимеров по молекулярным массам в силовом поле твердой фазы подтверждено при исследовании граничной вязкости бинарных смесей ПМС различной молекулярной массы с полидиметилсилоксановой жидкостью ПМС-10. Профили скоростей течения пленок этих смесей (рис. 15) существенно отличаются от профилей пленок, рассмотренных ранее. Они характеризуются наличием ступенек в области толщин 10—30 Å. Общий вид и высота ступенек хорошо воспроизводятся в параллельных опытах и не зависят от молекулярной массы растворенного ПМС. Необходимо отметить, что ступенчатый профиль получается в том случае, когда сдвиг производится после 30-минутной выдержки пленки исследуемой жидкости на подложке. Ступенчатый профиль пленки не является следствием ее неустойчивости, так как его форма сохраняется после выдерживания сдвинутой пленки в течение 1,5 ч с несколькими промежуточными измерениями. Ступеньки на профиле скоростей течения пленок бинарных смесей ПМС (рис. 15) свидетельствуют о том, что в области, прилегающей к подложке, существуют слои жидкости с повышенной вязкостью, которые образуются в результате обогащения граничного слоя высокомолекулярными компонентами смеси [59, 60], т. е. за счет поверхностного фракционирования полимера.

Увеличение вязкости граничного слоя может указывать на протекание в полимере процессов, связанных с изменением (расширением) ММР под влиянием внешних воздействий, таких как термо- и фотоокисление. Известно [61—63], что эти процессы приводят к сшиванию макромолекул ПМС вплоть до образования геля. Накопление продуктов

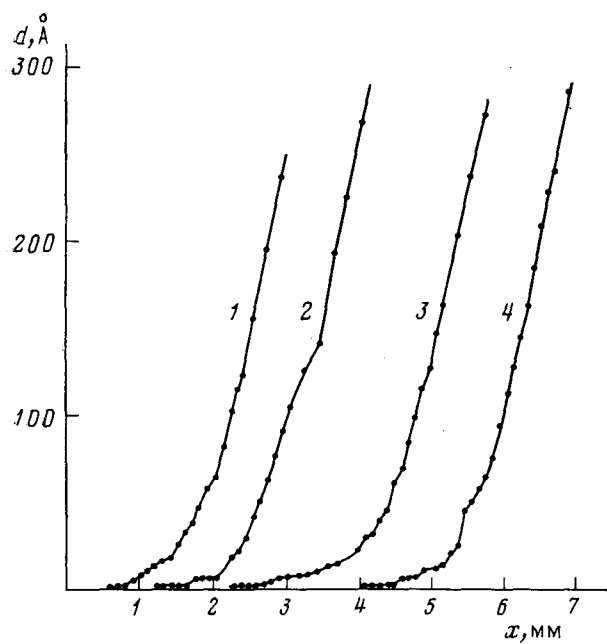


Рис. 16. Профили пленок ПМС-200, подвергнутые термоокислению: 1 — исходная ПМС-200, 2 — ПМС-200, окисленная в течение 15 ч; 3 — ПМС-200, окисленная в течение 30 ч; 4 — ПМС-200, окисленная в течение 45 ч

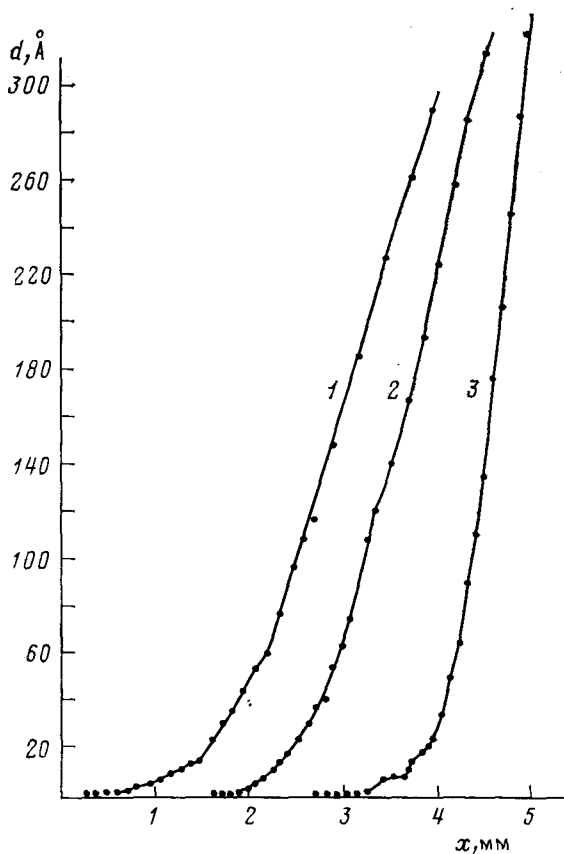


Рис. 17. Профили пленок ПМС-200, подвергнутые фотодеструкции. 1 — исходная ПМС-200; 2 — ПМС-200, окисленная в течение 12 ч, 3 — ПМС-200, окисленная в течение 48 ч

окисления на ранней стадии процесса должно приводить к изменению ММР и соответствующему изменению формы профиля скоростей течения пленки. Как видно из рис. 16, профили пленок ПМС-200 после термоокисления отличаются от исходных наличием ступенек или плоскостей скольжения в области толщин до 20 Å. Высота ступенек остается стабильной во всей серии опытов независимо от глубины окисления. С увеличением глубины окисления в профиле пленки более четко выражены слои повышенной вязкости. В то же время объемная вязкость, судя по наклону кривых, существенно не меняется.

При фотоокислении ПМС-200 наблюдается картина, аналогичная описанной выше (рис. 17): на профиле пленок жидкости, подвергнутой фотоокислению в течение 12 и 48 ч (кривая 3), появляются ступеньки и плоскости скольжения, которые отсутствуют у исходного образца. При этом объемная вязкость значительно возрастает по мере увеличения продолжительности окисления и, в отличие от предыдущего случая, более чувствительна к воздействию облучения, чем вязкость граничного слоя.

В обоих случаях (при термо- и фотоокислении пленок), наряду с устойчивыми элементами профиля ступенек и плоскостей скольжения, на профилях скоростей наблюдаются случайные изгибы, которые являются, по-видимому, отражением случайных структурных флуктуаций в полимере, проявляющихся в процессе сдувания и обусловленных наличием полярных продуктов окисления. В качестве отличительной черты в случае фотоокисления можно отметить образование адсорбированного слоя толщиной ~ 6 Å, прочно связанного с подложкой [55, 57, 58]. Можно предположить, что этот слой образован молекулами испытуемой жидкости, хемосорбированными на поверхности подложки благодаря наличию в них перекисных радикалов (CH_2OO или других реакционноспособных группировок), образовавшихся в результате окислительных процессов, инициированных УФ-излучением. Удалить этот слой с подложки удается только повторной полировкой ее поверхности.

Замещение метильных групп у атомов кремния на группы иной химической природы приводит к изменению как уровня и характера межмолекулярного взаимодействия, так и степени гибкости цепи молекулы [57, 58]. Ранее было показано [50], что введение в молекулу ПМС полярных β -цианэтильных заместителей сопровождается значительным повышением уровня межмолекулярного взаимодействия за счет образования флуктуационной сетки связей между полярными группировками соседних молекул. Гибкость цепей молекул существенно не изменяется. Это оказывает влияние на поведение таких олигомеров вблизи поверхности твердого тела. Действительно, в присутствии метил- β -цианэтилсилоксановых звеньев (рис. 18) наблюдается увеличение толщины граничного слоя с пониженной вязкостью в среднем до 60 Å. Выше 60 Å вязкость соответствует объемному значению. Характер профилей скоростей течения пленки, как оказалось, зависит от числа β -цианэтильных групп. Для жидкостей, содержащих 6 и 100 мол. % метил- β -цианэтилсилоксановых звеньев (рис. 18, кривые 1 и 6), характерно плавное понижение вязкости в граничном слое. При содержании 12,5 и 50 мол. % полярных заместителей (кривые 2—5) наблюдается появление плоскостей скольжения на расстояниях 20 и 40 Å от подложки.

В отличие от ПМС, у диметил- β -цианэтилсилоксанов центрами притяжения к поверхности подложки являются полярные β -цианэтильные группы. Поэтому можно предположить, что в рассматриваемом случае

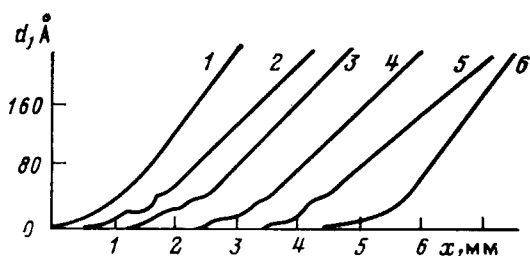


Рис. 18. Профили пленок диметил- β -цианэтилсилоксанов с различным содержанием β -цианэтилсилокси-звеньев: 1 — ПМС-6,25; 2, 3 — ПМС-12,5; 4, 5 — ПМС-50; 6 — ПМС-100

молекулы закрепляются на поверхности твердой фазы именно этими группами. В зависимости от числа полярных групп конформация адсорбированной молекулы может быть либо вытянутой параллельно плоскости подложки, либо молекула может иметь вид петли. При малом содержании эти группы не вносят существенного изменения в конформацию адсорбированной молекулы по сравнению с ПМС. Аналогичная картина наблюдается и при 100%-ном содержании метил- β -цианэтилсилоксановых звеньев (рис. 18, кривая б). В этих двух случаях молекулы адсорбируются плоско, образуя несколько слоев, которые ограничены метильными группами и скользят друг относительно друга. Поэтому профили пленок диметил- β -цианэтилсилоксанов, как при незначительном, так и при полном замещении диметилсилоксановых звеньев, идентичны профилям пленок ПМС. При содержании 12 и 50 мол. % метил- β -цианэтилсилоксановых звеньев молекулы адсорбируются таким образом, что участки цепей между полярными группами, связанными с поверхностью, образуют петли, уходящие вглубь жидкости. Наличие плоскостей скольжения на расстояниях 20 и 40 Å, по-видимому, объясняется образованием подобных структур.

Профили скоростей пленок олигоорганосилоксанов, содержащих метилхлорфенилметил- γ -трифторпропил-, тиенил- и хлортиенилсилоксановые звенья (рис. 19), по внешнему виду идентичны профилям пленок диметил- β -цианэтилсилоксанов, однако область пониженной вязкости распространяется у них на большую глубину (до 370 Å) [57, 58].

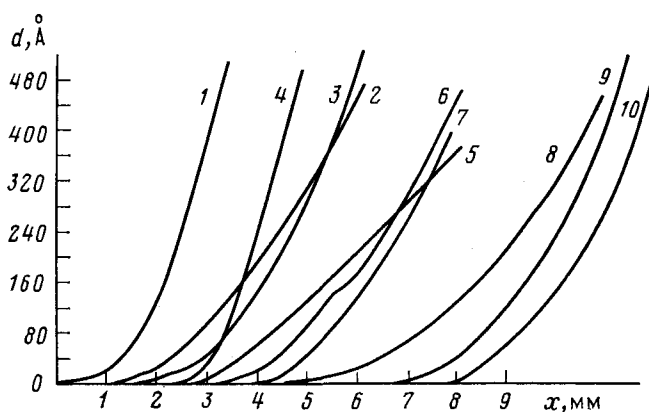


Рис. 19. Профили пленок олигоорганосилоксанов, содержащих 1 — этил-, 2 — метилхлорфенил-, 3, 4, 5 — трифторпропил-, 6, 7, 8, 9 — тиенил-, 10 — хлортиенилсилоксановые звенья

Исследования поверхностных и объемных свойств ряда олигоорганосилоксанов [50, 57, 58] показали, что введение полярных или объемных заместителей уменьшает внутримолекулярную подвижность. В силу этого в рассматриваемых олигомерах не может реализоваться полный набор конформационных превращений, присущих полидиметилсилоксанам. Этим обстоятельством объясняется отсутствие промежуточного слоя с повышенной вязкостью, как это наблюдалось у ПМС.

Распределение полярных группировок вдоль цепи молекул олигоорганосилоксанов благоприятствует их горизонтальной ориентации при адсорбции на поверхности. Как и в случае ПМС, это приводит к уменьшению вязкости в граничном слое. В то же время больший уровень межмолекулярного взаимодействия в олигоорганосилоксанах способствует передаче влияния силового поля твердой фазы вглубь жидкости на значительно большие расстояния, чем в случае ПМС. Поэтому область пониженной вязкости достигает в некоторых случаях 350—370 Å. Образование плоскостей скольжения в слоях толщиной 20—30 Å у рассматриваемых олигомеров (рис. 19, кривые 2, 3, 6, 9) можно связать с их поверхностным фракционированием, усиленным в данном случае наличием

полярных заместителей у атомов кремния и повышенной адсорбционной способностью молекул этих олигомеров [55, 58].

Полидиэтилсилоксановые жидкости, у которых уровень межмолекулярного взаимодействия повышен по сравнению с ПМС, по поведению в граничных слоях занимают промежуточное положение между олигоорганосилоксапами с полярными группами и ПМС (рис. 19, кривая 1) [58].

Из всего изложенного следует, что полученные нами профили скоростей течения пленок свидетельствуют о структурных изменениях в граничных слоях. Наблюдаемые аномалии профилей нельзя приписать ни действию капиллярных сил, возникающих за счет микрошероховатости подложки, ни спонтанному перемещению границы смачивания из-за градиента поверхностного натяжения, поскольку эксперименты с различными жидкостями проводили на одной и той же подложке. Несмотря на это, в зависимости от наличия полярных групп, степени жесткости цепи и других факторов, профили скоростей течения пленок имеют свои специфические особенности, в том числе наличие или отсутствие искривления в области толщин от 0 до 50 Å. Если бы источником аномалий профилей была микрошероховатость подложки, эти аномалии проявились бы во всех случаях. Кроме того, скорость растекания жидкости под влиянием микрошероховатости чрезвычайно мала, и величина растекания для ПМС с вязкостью 0,07 Ст составляет 0,04 см за 1300 с [64]² на вертикальной пластине, а по нашим данным для ПМС с вязкостью 0,1 Ст получено растекание 0,06 см за 5100 с на горизонтальной пластине. Опыты же со сдуванием проводили за короткие промежутки времени и с вязкими жидкостями. Например, сдувание ПМС с вязкостью 0,7 Ст проводили сразу же после нанесения жидкости на подложку в течение 420—800 с [65]. При этом искривление профиля скорости течения пленки жидкости обнаруживали на расстоянии 0,3—0,4 см от границы смачивания. Судя по приведенным данным, этот факт нельзя объяснить влиянием шероховатости подложки. Кроме того, в опытах не наблюдалось движения границы смачивания в процессе сдувания.

V. ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ПРОЦЕССЕ СДУВАНИЯ

Все до сих пор описанные варианты метода сдувания пригодны только для жидкостей, дающих устойчивые во времени пленки. Для изучения неустойчивых пленок метод сдувания был видоизменен. Для этой цели был разработан метод наблюдения пленок в процессе сдувания [29]. Сущность метода заключается в том, что измерение толщины пленок производят все время в одном и том же месте и получают зависимость толщины от времени сдувания. Зависимость граничной вязкости от расстояния до подложки определяется по формуле

$$\eta = \frac{H}{2} \frac{\Delta p}{\Delta l} \frac{dh}{du(h)}$$

где $\Delta p/\Delta l$ — градиент давления вдоль сдувающего потока, $u = x/t$, где x — расстояние от границы смачивания до точки наблюдения, t — время от начала сдувания до измерения толщины h .

Для работы использован стеклянный прибор [66]; шель покрывали призмой, из которой луч выходил под определенным углом и падал на вкладыш с пленкой. При изучении граничной вязкости на стекле применяли призму полного внутреннего отражения, а пленку наносили на основание призмы.

² Авторы статьи [64], обнаружив такие условия, при которых метод сдувания сопряжен с заметными погрешностями, решили от этого метода отказаться. Несмотря на последовавшее разъяснение [68], многие последовали их примеру, решив игнорировать полученные нами разнообразные результаты. Это пример того, как часто трудно получить признание существенно нового и оригинального.

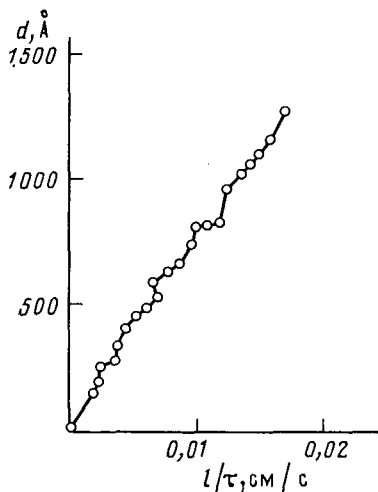


Рис. 20

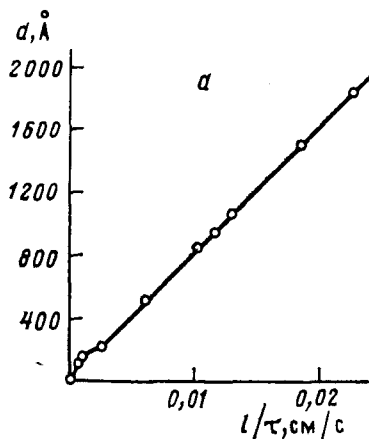


Рис. 21а

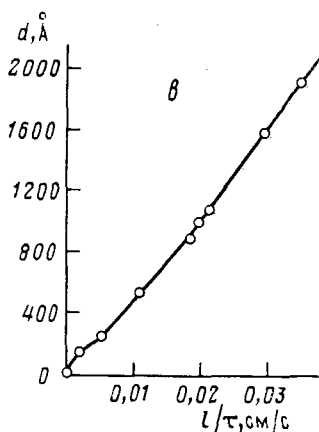
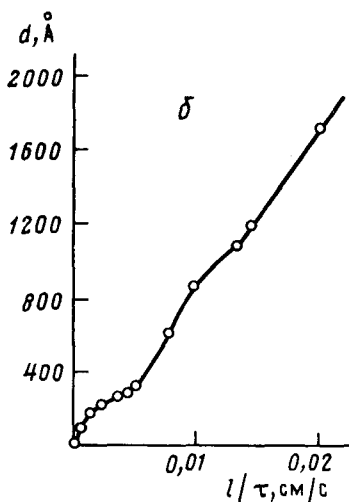


Рис. 20. Профиль пленки раствора 0,00054%-ной стеариновой кислоты, полученный на поверхности стекла в процессе сдвигания

Рис. 21. а — Профиль пленки 0,01%-ного раствора монохлортетракозана в вазелиновом масле, полученный на поверхности стали в процессе сдвигания; б — профиль пленки раствора 0,01%-ного раствора трихлортетракозана в вазелиновом масле, полученный на поверхности металла в процессе сдвигания; в — профиль пленки 0,01%-ного раствора гексахлортетракозана, полученный на поверхности стекла в процессе сдвигания

Этим методом был изучен ряд органических жидкостей, хорошо смачивающих металл и стекло. Прежде всего были получены профили скоростей течения вазелинового масла различного качества на металле и стекле. Металлические пластинки из стали ШХ-15, полированные до 14 класса, подвергали дополнительной оптической полировке. Во всех случаях получены строго линейные профили скоростей, указывающие на отсутствие особой граничной вязкости. Затем были сняты профили скоростей для растворов стеариновой кислоты в вазелиновом масле [29, 65–67]. Для получения воспроизводимых результатов на стекле его очищали в газовом разряде [30]. Заметные искажения профиля были обнаружены при концентрации стеариновой кислоты 0,000021%. Получен линейный профиль со слабо выраженными ступеньками, число и высота которых в разных опытах не воспроизводятся. При концентрации 0,00054% наблюдается увеличение числа ступенек (рис. 20) и выражены они значительно сильнее. Высота и число их также не воспроизводятся.

При концентрации 0,001% наблюдается недостаточно хорошее смачивание, поэтому при сдвиге пленка распадается на мелкие капли. Это объясняется образованием адсорбционного слоя из молекул с вертикально расположенными метильными группами. При концентрации 0,01% смачивание полностью исчезает, и раствор стекает подобно воде с жирной поверхности. Это происходит благодаря заполнению адсорбционного монослоя стеариновой кислоты, который почти ничем не смачивается.

Следующими были испытаны растворы углеводов, состоящие в основном из тетракозана ($C_{24}H_{50}$), с хлорированными метиленовыми

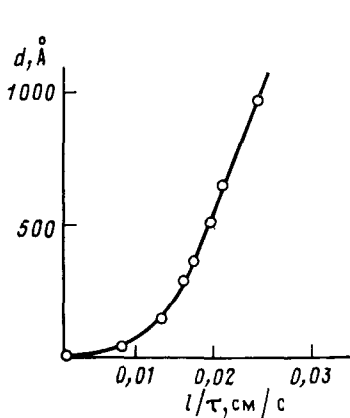


Рис. 22

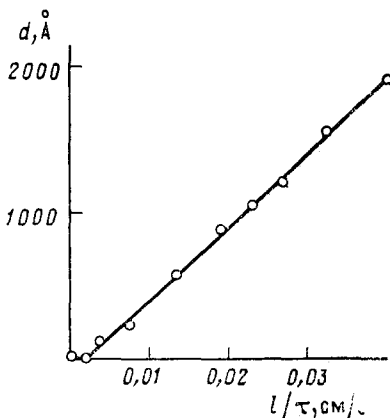


Рис. 23

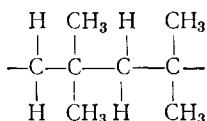
Рис. 22. Профиль скоростей течения пленки не полностью гидрированного бензантрона, полученный на поверхности стекла в процессе сдвигания

Рис. 23. Профиль скоростей течения пленки полиизобутена, полученный на поверхности металла в процессе сдвигания

группами в средней части цепи (моно-, три-, гекса- и додекахлорпарафины) в вазелиновом масле [28, 65–67]. Подложкой служили пластинки из стали, дополнительно отполированные и очищенные в газовом разряде в аргоне. Прежде всего были получены профили скоростей для раствора монохлорпарафина в вазелиновом масле Д-1 после его очистки в хроматографической колонке и в масле кислотнo-щелочной очистки. Из графиков (рис. 21, а) видно, что в данном случае образуется граничный слой с измененной вязкостью толщиной ~ 200 Å. Трихлорпарафин, растворенный в вазелиновом масле (рис. 21, б), дает сходный с предыдущим результат: около стенки наблюдается граничный слой толщиной ~ 300 Å. Результаты изучения раствора гексахлорпарафина представлены на рис. 21, в. В этом случае был получен профиль скоростей, сходный с предыдущим. Изменение вязкости наблюдается также в граничном слое толщиной ~ 250 Å. Провести измерения с додекахлорпарафином не удалось ввиду отсутствия смачивания.

Наконец, было произведено сдвигание некоторых индивидуальных жидкостей. Вначале был получен (на стекле) профиль скоростей течения непoлностью гидрированного бензантрона [48]³. Как показывает название, это вещество не является строго индивидуальным. Перед началом опыта пленку выдерживали, чтобы в тонких слоях наступило равновесие. На рис. 22 показан профиль скоростей, из которого видно, что в непосредственной близости около стенки вязкость значительно понижена. Выше 200–300 Å (конечно, это очень условно, так как вязкость меняется очень плавно) вязкость практически равна объемной.

Последним объектом был полиизобутен, который имеет следующую примерную формулу:



³ Это вещество было синтезировано в лаборатории А. Д. Петрова.

Из графика рис. 23 видно, что профиль скоростей близок к линейному; около стенки намечается скольжение. Толщину оставшейся пленки измерить не удалось. Измерения производили на стальной пластинке [28].

VI. ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Ограничением метода сдувания до сих пор являлась невозможность применения его к исследованию граничной вязкости летучих веществ. Видоизмененный метод сдувания применим и для летучих жидкостей. В процессе сдувания летучих жидкостей утоньшение пленки происходит также и за счет ее испарения. Соответствующая теория и метод расчета вязкости разработаны Дерягиным и Старовым [34]. Расчеты вязкости производили на ЭВМ, основываясь на измеренных эллипсометрически значениях толщины сдуваемой пленки на расстоянии 2 см от исходной границы смачивания в зависимости от времени.

Прибор с прямоугольным вкладышем, на котором производился эксперимент, не отличался от предыдущих, использованных для изучения граничной вязкости методом сдувания. В качестве испытуемой жидкости был выбран гексадекан ($C_{16}H_{34}$) промышленный продукт квалификации х. ч. Были испытаны также образцы различной степени хроматографической очистки.

Опыт ставился следующим образом: на вкладыш наносили слой жидкости, как и ранее. Вкладыш помещали в прибор, определяли точно положение границы смачивания и пропускали поток воздуха. Толщину пленки определяли как функцию времени в фиксированном месте, на

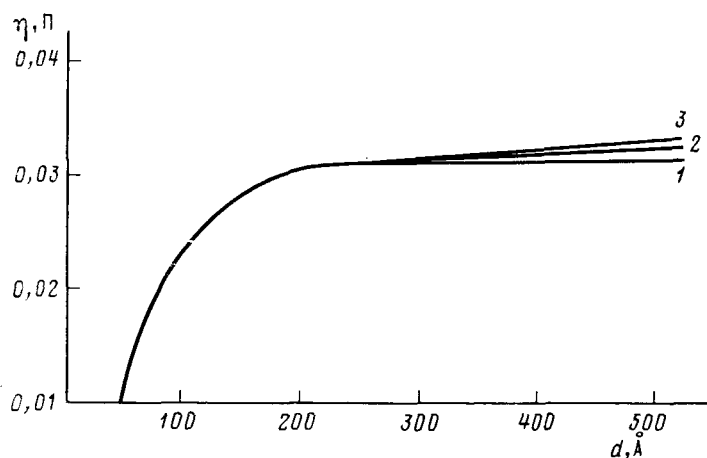


Рис. 24. Зависимость коэффициента вязкости от расстояния до подложки для гексадекана

расстоянии от границы смачивания $l=20$ мм; перепад давления $\Delta p=0,0184$ мм рт. ст. Соответствующее напряжение сдвига $0,4$ дин/см². Измерение толщины пленки в зависимости от времени производили на эллипсометре с использованием газового лазера ЛГ-56. На рис. 24 представлены полученные графики зависимости вязкости от расстояния до подложки, из которых видно, что вязкость в области толщин от 50 до 200 Å понижена. Воспроизводимость кривых в области толщин до 250 Å в разных опытах полная [34].

Наблюдаемое нами понижение вязкости, по-видимому, можно объяснить взаимным скольжением горизонтально ориентированных молекул. Молекула гексадекана состоит из четырнадцати метиленовых и двух концевых метильных групп.

На ближайшем расстоянии от стенки можно ожидать только горизонтальную ориентацию молекул благодаря их жесткости и достаточной длине. Горизонтальная ориентация постепенно усиливается по мере приближения к подложке за счет увеличения влияния ее силового поля

Изложенные результаты применения метода сдувания показывают, что он дает уникальную возможность выявлять особенности структуры слоев жидкости, измененные под влиянием смежной поверхности твердой фазы, отражением которых служат изменения вязкости. Особенно богатую информацию дает метод в применении к полимерам и их растворам. В этом случае обнаруживается поразительно дальше — на глубину микронов — влияние подложки на структуру граничных слоев полимеров, а также на устойчивость их смачивающих пленок.

Дальнейшее расширение области применения метода возможно, если усовершенствовать методику таким образом, чтобы устранить испарение даже сильно летучей жидкости в процессе сдувания слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 675.
2. Дерягин Б. В., Зорин З. М. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 98. С. 93.
3. Дерягин Б. В., Зорин З. М. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 1010.
4. Дерягин Б. В., Зорин З. М. // Там же. 1955. Т. 29. С. 1755.
5. Derjaguin B. V., Zorin Z. M. // II Int. Congr. of Surface Activity. L., 1957. V. 113. N 2. P. 542.
6. Чураев Н. В. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 302.
7. Churaev N. V., Derjaguin B. V. // J. Colloid and Interface Sci. 1985. V. 103. P. 542.
8. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. С. 897.
9. Derjaguin B. V. // Research in Surface Forces. N. Y.: Consultants Bureau, 1966. V. 2. P. 3.
10. Дерягин Б. В. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 3.
11. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 385.
12. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М., Силенко Г. И. // Там же. 1972. Т. 207. С. 1153.
13. Derjaguin B. V. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1163.
14. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М., Алтоиз Б. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. С. 853.
15. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 877.
16. Derjaguin B. V., Popovskij Yu. M., Altoiz B. A. // J. Colloid and Interface Sci. 1983. V. 96. P. 492.
17. Поповский Ю. М., Алтоиз Б. А. // Поверхностные силы и граничные слои. М.: Наука, 1983. С. 131.
18. Derjaguin B. V. // Colloid Fluid Interface Phenomena/Ed. Croxton R. 1986. N. Y.: Wiley. P. 739.
19. Traube J., Siar-Hong-Wang. // Z. phys. Chem. 1928. B. 138. S. A102.
20. Дерягин Б. В., Крылов Н. А. // Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. М.: Изд. АН СССР, 1944. Т. 2. С. 52.
21. Сомов А. Н., Чураев Н. В. // Коллоид. журн., 1982. Т. 44. С. 614.
22. Peschel G., Adlfinger K. H. // Colloid and polym. Sci. 1986. V. 254. P. 1011.
23. Дерягин Б. В., Самыгин М. М. // Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. М.: Изд. АН СССР, 1941. Т. 1. С. 59.
24. Дерягин Б. В., Самыгин М. М. // Тр. Конференции по трению и износу в машинах. М.: Изд. АН СССР. 1941. Т. 11. С. 871.
25. Derjaguin B. V., Strakhovsky G. M., Malysheva D. S. // Acta physicochimica URSS. 1944. V. 19. P. 54.
26. Дерягин Б. В., Страховский Г. М., Малышева Д. С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1946. Т. 16. С. 171.
27. Derjaguin B. V., Karasev V. V., Khromova E. N. // J. Colloid and Interface Sci. 1978. V. 66. P. 573.
28. Дерягин Б. В., Карасев В. В. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. С. 365.
29. Дерягин Б. В., Карасев В. В. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. С. 289.
30. Карасев В. В., Измайлова Г. И. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. С. 871.
31. Дерягин Б. В. // Докл. АН СССР. 1943. Т. 39. С. 11.
32. Дерягин Б. В., Титиевская А. С. // Там же. 1945. Т. 50. С. 307.
33. Дерягин Б. В., Титиевская А. С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1945. Т. 15. С. 119.
34. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Старов В. М., Хромова Е. Н. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 664.
35. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Андреев С. В., Хомутов А. Н. // Там же. 1962. Т. 24. С. 289.
36. Захаваева Н. Н., Дерягин Б. В., Хомутов А. М., Андреев С. В. // Исследования в области поверхностных сил. Докл. II конф. по поверхностным силам. М.: Наука, 1964. С. 173. Research in Surface Forces. N. Y.: Consultants Bureau, 1966. V. 2. P. 156.
37. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н. // Докл. VI конф. по высокомолекулярным соединениям. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 223.
38. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
39. Дерягин Б. В., Пичугин Е. Ф. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 63. С. 53.
40. Дерягин Б. В., Пичугин Е. Ф. // Тр. II Всесоюз. конф. по трению и износу в машинах. 1947. Т. 1. С. 103.
41. Карасев В. В., Дерягин Б. В. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 762.

42. Дерягин Б. В., Карасев В. В.//Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений. М.: Изд-во АН СССР. 1950. Вып. 1. С. 53.
43. Карасев В. В., Лужнов Ю. М., Чураев Н. В.//Журн. физ. химии. 1968. Т. 52. С. 558.
44. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Лужнов Ю. М. и др.//Труды Московского ин-та инженеров железнодорожного транспорта. М., 1973. Вып. 445. С. 115.
45. Tuzi T., Oozima S.//Papers Inst. Phys. And Chem. Res. Tokyo, 1939. V. 36. N 905. P. 72.
46. Карасев В. В.//Журн. техн. физики. 1952. Т. 22. С. 616.
47. Дерягин Б. В., Гольдманский В. И., Карасев В. В.//Докл. АН СССР. 1947. Т. 57. С. 697.
48. Карасев В. В., Дерягин Б. В.//Коллоид. журн. 1953. Т. 15. С. 365.
49. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Лавыгин И. А. и др.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. С. 846.
50. Лавыгин И. А., Скороходов И. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18. Б. С. 749.
51. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Лавыгин И. А. и др.//Макромоллекулы на границе раздела фаз. Киев: Наук. Думка, 1971. С. 139.
52. Derjaguin B. V., Karasev V. V., Lavygin I. A. et al.//Spec. Disc. Faraday Soc. 1970. N 1. P. 98.
53. Derjaguin B. V., Karasev V. V., Lavygin I. A. et al.//Research in Surface Forces. N. Y.: Consultants Bureau, 1969. V. 4. P. 227.
54. Derjaguin B. V., Karasev V. V.//Int. Congr. of Surface Activity. 1957. V. 3. P. 531.
55. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Лавыгин И. А. и др.//Композиционные материалы. 1981. Вып. 10. С. 51.
56. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Лавыгин И. А. и др.//Поверхностные силы и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. С. 25.
57. Лавыгин И. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. С. 426.
58. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В. и др.//Там же. 1976. Т. 18 А. С. 90.
59. Fox H. W., Tabor P. W., Zisman W. A.//Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 1401.
60. Perkel R., Ullman R.//J. Polym. Sci. 1961. V. 54. P. 127.
61. Андрианов К. А., Соколов Н. Н.//Хим. пром-сть. 1955. С. 329.
62. Atkins D. C., Murphy C. M., Saunders C. E.//Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 1395.
63. Delman D., Landy M., Simms B.//J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. P. 3375.
64. Bascom W., Singleterry C. R.//J. Coll. Interf. Sci. 1978. V. 66. P. 559.
65. Карасев В. В., Дерягин Б. В.//Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 100.
66. Derjaguin B. V., Karasev V. V., Zakhavaeva N. N., Lazarev V. P.//Wear. 1958. V. 1. P. 277.
67. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Захаваева Н. Н., Лазарев В. П.//Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. С. 1076.
68. Derjaguin B. V., Karasev V. V., Chromova E. N.//J. Coll. Interf. Sci. 1978. V. 66. P. 573.

Институт физической химии АН СССР, Москва