

# Термодинамика свободных и взаимодействующих искривленных межфазных поверхностей в жидких пленках

В.Г.Бабак

Московский государственный заочный институт пищевой промышленности  
109803 Москва, Земляной вал, 73, факс (095) 292–6511

Проанализированы работы в области термодинамики свободных и взаимодействующих искривленных межфазных поверхностей в жидких пленках. Обсуждаются подходы Гиббса, Борувки–Ньюмана и других к определению межфазного натяжения свободных искривленных поверхностей. Получены зависимости различным образом определенных межфазных натяжений от радиуса кривизны разделяющей поверхности. Представлены фундаментальные уравнения равновесия для систем, содержащих искривленные поверхности, в том числе для переходной области жидкой пленки. Найден универсальный инвариант профиля жидкой пленки, из которого получаются все известные уравнения равновесия жидкой пленки с объемным мениском, в том числе жидкой капли на твердой поверхности, а также точные аналитические выражения для линейного натяжения для различных термодинамических моделей жидкой пленки. Обсуждается теория адгезии текучих частиц, связывающая силу адгезии и потенциальную энергию взаимодействия между деформируемыми частицами с параметрами изотермы расклинивающего давления.

Библиография – 88 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                                | 747 |
| II. Термодинамическое описание свободных искривленных межфазных поверхностей                               | 748 |
| III. Равновесие межфазных поверхностей в области объемного мениска жидкой пленки                           | 758 |
| IV. Термодинамическое описание взаимодействующих межфазных поверхностей в переходной области жидкой пленки | 761 |
| V. Заключение                                                                                              | 771 |

## I. Введение

Эмульсионные и пенные пленки возникают в области контакта между двумя жидкими каплями или пузырьками газа (рис. 1, фаза  $\beta$ ) в жидкой дисперсионной среде (рис. 1, фаза  $\alpha$ ).

Плоскопараллельный участок жидкой эмульсионной или пенной пленки в центре контактной области характеризуется условием равновесия

$$\Pi = P_\beta - P_\alpha \quad (1)$$

где  $P_\beta$  и  $P_\alpha$  – гидростатические давления в фазах  $\beta$  и  $\alpha$  соответственно,  $\Pi$  – расклинивающее давление в пленке.

В области объемного мениска жидкой пленки взаимодействие межфазных поверхностей отсутствует (т.е.  $\Pi = 0$ ). Поэтому кривизна таких поверхностей постоянна, она определяется исключительно разностью гидростатических давлений  $P_\beta - P_\alpha$ .

Профиль жидкой пленки  $H(r)$  в области мениска [или профиль свободной искривленной поверхности  $z(r)$ ] содержит информацию о контактной силе сжатия  $f_r$  или отрываю-

**В.Г.Бабак.** Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии. Исследования в области устойчивости, структурно-механических свойств и адгезии биоактивных дисперсных систем, микро- и нанокапсулирования, изучения коллоидно-химических аспектов баромембранных процессов.

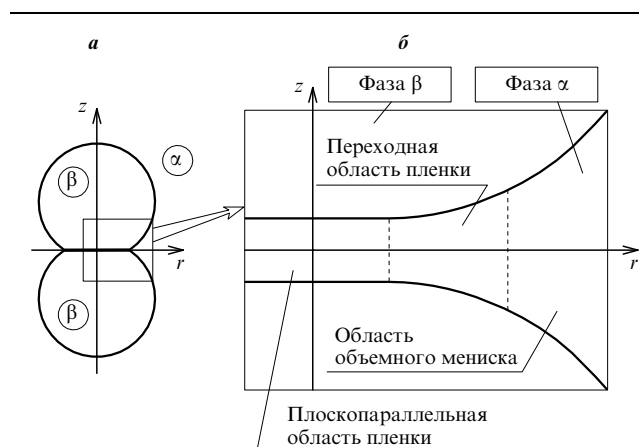


Рис. 1. К термодинамике жидких пленок.

$a$  – симметричная микроскопическая жидкая (эмульсионная или пенная) пленка, возникающая между двумя одинаковыми текучими (жидкими или газообразными) частицами фазы  $\beta$  в жидкой фазе  $\alpha$ ;  $b$  – центральная плоскопараллельная область, переходная область и область объемного мениска, содержащая две не взаимодействующие искривленные межфазные поверхности в симметричной жидкой пленке

Дата поступления 3 марта 1993 г.

щей силе  $f_a$ , приложенной к текучим частицам,<sup>1–3</sup> об интегральной характеристике поверхностных сил [большим термодинамическом потенциале  $\Delta\Omega(H_f)$ ]. Кроме того, экспе-

риментальная зависимость контактного угла  $\theta_c$  от радиуса пленки  $r_c$  содержит информацию о линейном натяжении в жидкой пленке, т.е. о форме профиля изотермы расклинивающего давления  $\Pi(H)$  в переходной области.<sup>4–6</sup>

Кривизна межфазных поверхностей в переходной области жидкой пленки, в отличие от области объемного мениска, не является постоянной величиной, а сложным образом зависит от локальной толщины  $H$  профиля пленки. В то же время профиль мениска в переходной области жидкой пленки содержит информацию об изотерме  $\Pi(H)$ ,<sup>2,3</sup> которая может быть получена из экспериментальной зависимости локального контактного угла  $\phi(H)$  от толщины пленки в переходной области. К сожалению, протяженность переходной области пленки мала, поэтому изотерма расклинивающего давления  $\Pi(H)$  не может быть определена с достаточной точностью по профилю  $H(r)$  в этой области, измеренному, например, так называемым топографическим методом.<sup>7</sup> В области объемного мениска этот профиль определяется с высокой точностью при малых контактных углах, и он является по существу единственным источником информации о поверхностных силах.

Термодинамика свободных искривленных поверхностей в жидких пленках разработана Гиббсом<sup>8</sup> и получила дальнейшее развитие в работах Баффа,<sup>9</sup> Оно и Кондо,<sup>10</sup> Русанова,<sup>11–13</sup> Роулинсона и Уидома,<sup>14</sup> Иванова и Кралева,<sup>15</sup> Маркина с сотр.,<sup>16,17</sup> Бабака<sup>5,18</sup> и других исследователей.<sup>19–21</sup>

Следующим шагом в развитии термодинамики свободных искривленных поверхностей должно явиться ее обобщение на переходную область эмульсионных и пенных пленок переменной толщины, в которой действует расклинивающее давление, и которая плавно переходит, с одной стороны, в плоскопараллельную пленку, а с другой – в систему двух свободных (не взаимодействующих) искривленных межфазных поверхностей в области объемного мениска.<sup>1,5,18,22</sup> По-видимому, наилучшей термодинамической моделью для такого обобщения является модель жидкой пленки, основанная на представлении о двух разделяющих (по Гиббсу) поверхностях, ограничивающих слой конечной толщины жидкой референтной фазы (фазы сравнения по Гиббсу). Термодинамика плоскопараллельных жидких пленок, основанная на такой модели, разработана Русановым,<sup>11–13</sup> а свободных искривленных разделяющих поверхностей, относящихся к области объемного мениска, – Гиббсом.<sup>8</sup> Однако в этих моделях не предусмотрена возможность описания переходной области жидкой пленки, для которой характерен градиент межфазного натяжения.<sup>1,5,18</sup> В силу этого термодинамика плоскопараллельных жидких пленок и термодинамика свободных искривленных поверхностей оказываются несогласованными между собой.

Согласовать эти подходы удалось на основе термодинамики переходной области жидкой пленки,<sup>1,5,18</sup> которая естественным образом переходит в термодинамику плоскопараллельных жидких пленок и в термодинамику свободных искривленных межфазных поверхностей в соответствующих областях определения.

В данном обзоре проанализированы работы по термодинамике свободных и взаимодействующих искривленных межфазных поверхностей в эмульсионных и пенных пленках.

## II. Термодинамическое описание свободных искривленных межфазных поверхностей

При рассмотрении искривленных межфазных поверхностей возникает ряд проблем, связанных с построением термодинамики переходной области тонких жидких пленок.

Во-первых, фундаментальное уравнение системы, содержащей искривленную межфазную поверхность, перестает быть инвариантным относительно способа локализации

искривленной разделяющей поверхности. Формально это проявляется в появлении в фундаментальном уравнении членов, связанных с работой изгиба и кручения разделяющей поверхности, причем величина этой работы зависит от локализации последней.

Во-вторых, возникает проблема определения межфазного натяжения, величина которого зависит как от положения разделяющей поверхности, так и от способа выбора референтной системы, служащей для определения межфазного натяжения. Именно различие в выборе референтной системы для определения межфазного натяжения привело к дискуссии относительно правильности записи обобщенного уравнения Лапласа.<sup>15,16,19–21</sup> Отметим, что правильный учет изгибающих и крутящих моментов в обобщенном уравнении Лапласа имеет принципиальное значение в случае жидких частиц с низким и сверхнизким межфазным натяжением, например для мицелл, везикул, капель коацерватной фазы.

### 1. Цилиндрические свободные межфазные поверхности

Рассмотрение термодинамики искривленных межфазных поверхностей начнем с простейшего случая цилиндрических межфазных поверхностей, имеющих только один главный радиус кривизны. Это позволяет избежать усложнения математического описания таких поверхностей, связанного с необходимостью учета второго главного радиуса кривизны поверхности, и в то же время не снижает общности изложения материала.

**Системы, содержащие свободную цилиндрическую межфазную поверхность.** Рассмотрим многокомпонентную систему, включающую две макроскопические фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , разделенные свободной цилиндрической межфазной поверхностью (рис. 2). Для простоты пренебрежем силой тяжести, будем считать известными гидростатические давления  $P_\alpha$  и  $P_\beta$  в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ . Все части системы в равновесии имеют одинаковые температуру  $T$  и химические потенциалы  $\mu_i$   $i$ -х компонентов ( $i = 1, 2, \dots, N$ ;  $N$  – число компонентов), число молей которых  $N_i$  в системе контролируется с помощью материального источника  $v_i$ .

Будем также считать, что в термодинамическом равновесии с описанной выше системой находится открытая подсистема, ограниченная справа боковой подвижной стенкой (см. рис. 2), образующей двугранный угол  $\phi$  с неподвижной левой стенкой, а также двумя мысленно проведенными

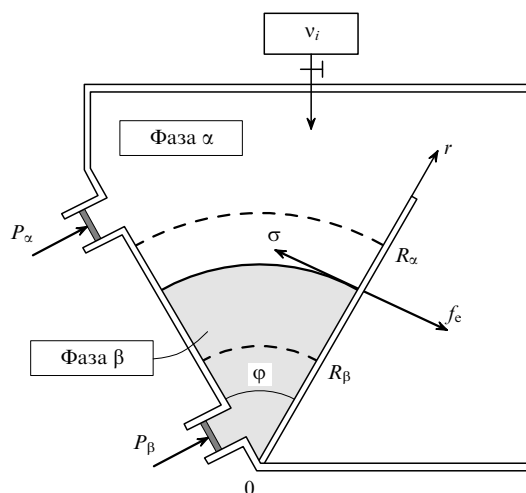


Рис. 2. Термодинамическая система, включающая текучую (жидкую или газообразную) фазу  $\beta$  и жидкую фазу  $\alpha$ , разделенные свободной искривленной цилиндрической межфазной поверхностью

цилиндрическими разделяющими поверхностями с радиусами  $R_\alpha$  и  $R_\beta$ , содержащими внутри межфазную поверхность, и двумя торцевыми плоскими поверхностями, ограничивающими слой толщиной  $l_z$ . Момент внешней силы  $f_e$  уравнивает действующие на систему моменты межфазного натяжения  $\sigma$  и силы давлений  $P_\alpha$  и  $P_\beta$ .

**Гидростатическое описание искривленной межфазной поверхности.** Капиллярные свойства искривленных межфазных поверхностей в рамках локальной термодинамики описаны в работах <sup>9, 10–12, 16, 23, 24</sup>.

Обозначим компоненты тензора гидростатического давления  $\hat{P}$  в цилиндрических координатах, отличные от нуля (рис. 3), следующим образом:

$$P_N(r) = P_{rr}, \quad P_T(r) = P_{zz} = P_{\phi\phi}.$$

Качественная зависимость этих компонентов от радиуса  $r$  представлена на рис. 4. В отличие от плоской межфазной поверхности <sup>22</sup> нормальная компонента тензора давления  $P_N(r)$  (см. рис. 4,а), так же как и компонента  $P_T(r)$  (см. рис. 4,б) резко изменяется в узкой области переходного межфазного слоя толщиной  $\delta$ . В области объемных фаз  $\alpha$  и  $\beta$  обе компоненты равны  $P_\alpha$  и  $P_\beta$  соответственно.

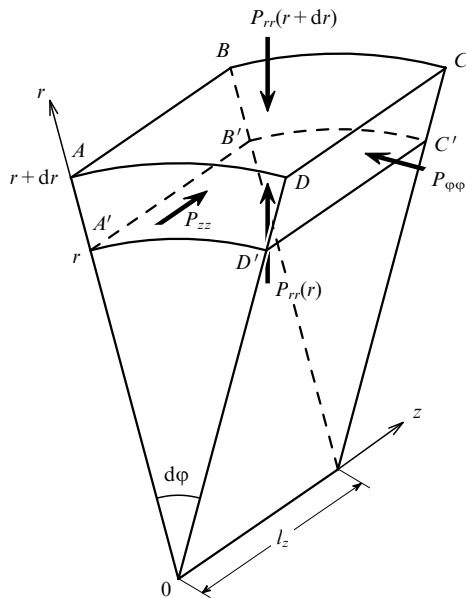


Рис. 3. Элемент объема термодинамической системы, содержащей цилиндрическую межфазную поверхность

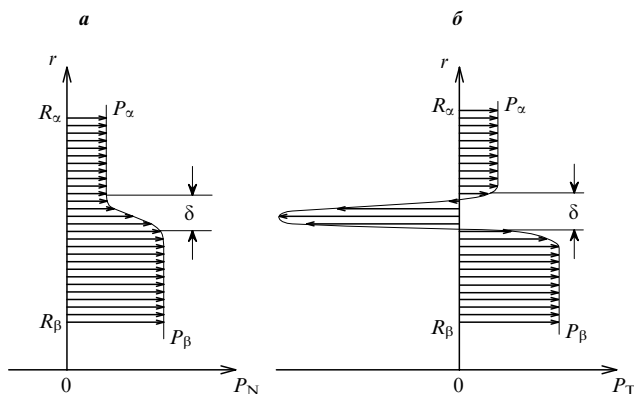


Рис. 4. Распределение нормальной  $P_N$  (а) и тангенциальной  $P_T$  (б) компонент тензора гидростатического давления в переходной области искривленной межфазной поверхности

Условие гидростатического равновесия

$$\text{div} \hat{P} = 0$$

в цилиндрических координатах имеет вид

$$\frac{dP_N}{dr} + \frac{P_N}{r} = \frac{P_T}{r} \quad (2)$$

и может быть получено из условия механического равновесия элемента объема  $ABCD A' B' C' D'$  (см. рис. 3), на который действуют компоненты давления  $P_N = P_{rr}$  и  $P_T = P_{\phi\phi} = P_{zz}$ . Приравняв нулю проекцию результирующей силы на направление  $r$ , и учитывая, что

$$P_N(r + dr) = P_N(r) + \frac{dP_N}{dr} dr,$$

найдем

$$-\left[P_{rr} + \frac{dP_{rr}}{dr} dr\right] l_z (r + dr) d\phi + P_{rr}(r) l_z r d\phi + P_{\phi\phi} l_z dr d\phi = 0$$

откуда получается уравнение (2), которое можно также представить в виде

$$\frac{d(rP_N)}{dr} = P_T \quad (3)$$

или

$$\frac{d(r^2 P_N)}{dr} = r(P_N + P_T).$$

Условие механического равновесия (2) иногда записывают так <sup>25</sup>

$$\frac{dP_N}{dr} = (P_T - P_N) k_1(r), \quad (4)$$

где  $k_1(r) = 1/r$  – кривизна разделяющей поверхности.

В интегральной форме уравнение равновесия (4) имеет вид

$$P_\alpha - P_\beta = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} [P_T(r) - P_N(r)] k_1(r) dr, \quad (5)$$

пределы интегрирования  $R_\alpha$  и  $R_\beta$  находятся в области макроскопических фаз, где разность  $(P_T - P_N)$  равна нулю, так как давления  $P_T$  и  $P_N$  равны  $P_\alpha$  и  $P_\beta$  в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Уравнение (5) можно также получить интегрированием уравнения (3)

$$P_\alpha R_\alpha - P_\beta R_\beta = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_T(r) dr. \quad (6)$$

**Межфазное натяжение.** В соответствии с методом избытков Гиббса, <sup>8</sup> заменим реальную открытую подсистему, содержащую цилиндрическую межфазную поверхность (рис. 5,а), на идеализированную систему (рис. 5,б), включающую две референтные фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , и разделяющую (по Гиббсу) поверхность радиусом  $R$ , выбранную произвольным образом.

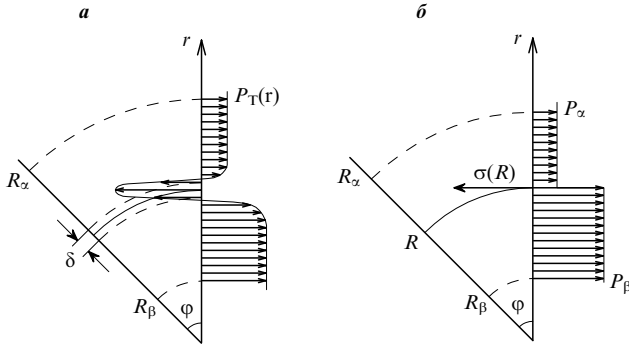
Механический момент  $M$ , оказываемый реальной системой на правую подвижную стенку, равен

$$M = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_T(r) r dr. \quad (7)$$

Механический момент отнесен к единице длины  $l_z$  цилиндрического слоя системы (см. рис. 3).

Идеализованная система действует на единицу длины подвижной стенки с механическим моментом  $M^{\text{id}}$ , равным

$$M^{\text{id}} = \int_{R_\beta}^R P_\beta r dr + \int_R^{R_\alpha} P_\alpha r dr - \sigma(R) R, \quad (8)$$



**Рис. 5.** К определению межфазного натяжения цилиндрической межфазной поверхности.  
 а – распределение компоненты давления  $P_T(r)$  вблизи межфазной поверхности; б – результат замены межфазной поверхности на цилиндрическую разделяющую (по Гиббсу) поверхность

где  $\sigma(R)$  – межфазное натяжение цилиндрической поверхности радиусом  $R$ . Из условия механической эквивалентности идеализированной и реальной систем, т.е. при  $M^{id} = M$ , получим следующее выражение для межфазного натяжения:

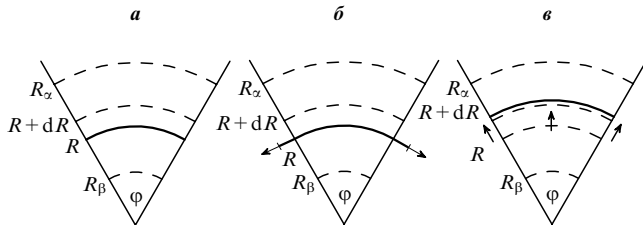
$$\sigma(R) = \int_{R_\beta}^R [P_\beta - P_T(r)] \frac{r}{R} dr + \int_R^{R_\alpha} [P_\alpha - P_T(r)] \frac{r}{R} dr. \quad (9)$$

Согласно Кондо,<sup>26</sup> функция  $\sigma(R)$  имеет единственный минимум  $\sigma_1$  при некотором значении радиуса  $R_1$  цилиндрической поверхности, которую Гиббс<sup>8</sup> назвал поверхностью натяжения.

**Фундаментальное уравнение системы, содержащей цилиндрическую межфазную поверхность.** Для вывода фундаментального уравнения системы, содержащей искривленную межфазную поверхность, рассмотрим тот же элемент объема  $ABCD A'B'C'D'$  на рис. 3 толщиной  $AA' = h$  с площадью основания  $A(r) = r l_\perp d\varphi$ . При деформировании такого объема внешние силы совершают работу (при постоянных  $T$  и  $\mu_i$ )

$$\begin{aligned} \delta W &= -P_N(r)A(r)\delta r - P_T(r)h\delta A(r) = \\ &= -P_N(r)\delta V + [P_N(r) - P_T(r)]h\delta A(r), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\delta V = A(r)\delta r + h\delta A(r)$  – вариация объема. Интегрируя (10) по всему объему рассматриваемой открытой подсистемы, получим:



**Рис. 6.** К выводу фундаментального уравнения системы, содержащей искривленную цилиндрическую поверхность радиусом  $R$ . Деформация разделяющей поверхности при изменении радиуса кривизны от  $R$  до  $R + dR$  (а) включает работу простого растяжения поверхности при постоянном  $R$  (б) и работу простого изгиба поверхности при ее постоянной площади (в)

$$\begin{aligned} \Omega &= \left\{ - \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_N(r) r dr + \int_{R_\beta}^{R_\alpha} [P_N(r) - P_T(r)] r dr \right\} \varphi = \\ &= \left[ \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_T(r) r dr \right] \varphi. \end{aligned} \quad (11)$$

Рассмотрим теперь элемент объема идеализированной системы (рис. 6), включающей разделяющую цилиндрическую поверхность радиусом  $R$ , и вычислим работу внешних сил  $\delta W$ , которую нужно затратить для деформирования такой поверхности. Эту работу можно условно разделить на четыре части: работу деформирования фазы  $\alpha$  ( $-P_\alpha \delta V_\alpha$  рис. 6,а); работу деформирования фазы  $\beta$  ( $-P_\beta \delta V_\beta$ , рис. 6,а); работу простого растяжения разделяющей поверхности при постоянном радиусе кривизны  $R$  ( $\sigma(R)\delta A(R)$  рис. 6,б); работу простого изгиба разделяющей поверхности при постоянной площади и изменении кривизны на  $\delta k_1$  ( $C_1 \delta k_1$ , рис. 6,в).<sup>†</sup>

Таким образом, работа внешних сил, производимая при деформировании элемента объема идеализированной системы, включающей разделяющую поверхность, записывается в виде

$$\delta W = -P_\beta \delta V_\beta - P_\alpha \delta V_\alpha + \sigma(R) \delta A(R) + c_1 A(R) \delta k_1. \quad (12)$$

Фундаментальное уравнение для такой системы в общем случае имеет вид

$$\begin{aligned} d\Omega^{id} &= -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - P_\beta dV_\beta - P_\alpha dV_\alpha + \\ &+ \sigma(R) dA(R) + c_1 A(R) dk_1, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $S$  – энтропия открытой системы.

Интегрируя данное уравнение по экстенсивным параметрам, найдем выражение для большого термодинамического потенциала идеализированной системы:

$$\Omega^{id} = -P_\beta V_\beta - P_\alpha V_\alpha + \sigma(R) A(R), \quad (14)$$

которое легко представить в удобном для сравнения с соотношением (11) виде

$$\Omega^{id} = \left[ - \int_{R_\beta}^R P_\beta r dr - \int_R^{R_\alpha} P_\alpha r dr + \sigma(R) R \right] \varphi. \quad (15)$$

Из условия энергетической эквивалентности реальной и идеализированной систем,  $\Omega = \Omega^{id}$ , можно получить выражение (9) для межфазного натяжения  $\sigma(R)$ .

**Фундаментальное уравнение цилиндрической разделяющей поверхности.** Метод разделяющей поверхности основан на представлении экстенсивных параметров  $\Omega$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $N_i$  в виде суммы объемных частей, относящихся к референтным фазам  $\alpha$  и  $\beta$ , и избытков, относящихся к разделяющей поверхности. С учетом этого фундаментальное уравнение системы (13) для референтных фаз можно записать следующим образом:

$$d\Omega = d\Omega_\alpha + d\Omega_\beta + d\Omega_s, \quad (16)$$

где

$$d\Omega_\alpha = -S_\alpha dT - \sum_i N_{i\alpha} d\mu_i - P_\alpha dV_\alpha; \quad (17)$$

$$d\Omega_\beta = -S_\beta dT - \sum_i N_{i\beta} d\mu_i - P_\beta dV_\beta \quad (18)$$

<sup>†</sup> Коэффициент  $C_1$  в обозначениях Гиббса<sup>8</sup> имеет размерность Дж·м. Иногда коэффициент  $C_1$  относят к единице площади поверхности и представляют в виде  $C_1 = c_1 A(R)$ . В случае цилиндрической поверхности физический смысл коэффициента  $c_1$  заключается в том, что он представляет собой изгибающий момент, отнесенный к единице ширины цилиндрической поверхности.

где

$$d\Omega_s = -S_s dT - \sum_i N_{is} d\mu_i + \sigma(R) dA(R) + c_1 A(R) dk_1 \quad (19)$$

– фундаментальное уравнение свободной искривленной (цилиндрической) разделяющей поверхности.

Уравнение (19) отличается от соответствующего уравнения для плоской разделяющей поверхности<sup>22</sup> наличием члена  $c_1 A(R) dk_1$ , равного работе внешних сил по простому изгибу разделяющей поверхности, а также зависимостью межфазного натяжения  $\sigma(R)$  от локализации искривленной разделяющей поверхности. Отметим, что фундаментальное уравнение плоской межфазной поверхности содержит межфазное натяжение  $\sigma_0$ , которое инвариантно относительно положения разделяющей поверхности.<sup>22</sup>

**Уравнение Гиббса – Дюгема цилиндрической разделяющей поверхности.** Интегрируя уравнение (19) по параметру  $A(R)$  при постоянных  $T$ ,  $\mu_i$  и  $k_1$ , получим выражение

$$\Omega_s = \sigma(R) A(R). \quad (20)$$

Дифференцируя уравнение (20) и комбинируя его с (18), получим уравнение Гиббса – Дюгема для такой поверхности

$$A(R) d\sigma(R) = -S_s dT - \sum_i N_{is} d\mu_i + c_1 A(R) dk_1,$$

которое запишем в виде

$$d\sigma(R) = -s_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i + c_1 dk_1, \quad (21)$$

где  $s_s = S_s/A(R)$  и  $\Gamma_i = N_{is}/A(R)$  – отнесенные к единице площади разделяющей поверхности избытки энтропии и чисел молей  $i$ -го компонента соответственно.

В отличие от уравнения Гиббса – Дюгема для плоской разделяющей поверхности, уравнение (21) не является инвариантным относительно выбора положения искривленной разделяющей поверхности.<sup>22</sup>

Уравнение (21) устанавливает соотношение между избытками термодинамических величин, однако не содержит информации об условии равновесия этой разделяющей поверхности с объемными референтными фазами  $\alpha$  и  $\beta$ . Такое условие равновесия может быть получено только из фундаментального уравнения для всей системы, содержащей искривленную межфазную поверхность.

**Фундаментальное уравнение равновесия системы, содержащей цилиндрическую межфазную поверхность,** можно получить минимизацией большого термодинамического потенциала системы (13). Такая минимизация может быть проведена двумя способами: мысленным перемещением положения разделяющей поверхности, т.е. радиуса  $R$  этой поверхности, при фиксированном физическом состоянии системы, определяемым параметрами  $T$ ,  $\mu_i$ ,  $P_\alpha$  и  $P_\beta$  (метод Кондо<sup>26</sup>); реальным деформированием разделяющей поверхности при изменении физических параметров системы  $P_\beta$  и  $P_\alpha$  при постоянных  $T$  и  $\mu_i$  (метод Гиббса<sup>8</sup>).

Оба способа приводят к одинаковому окончательному уравнению равновесия системы, содержащей цилиндрическую межфазную поверхность.

Используя подход Кондо,<sup>26</sup> т.е. варьируя большой термодинамический потенциал системы  $\Omega^{\text{id}}$  в уравнении (14) по радиусу  $R$  разделяющей поверхности и приравнявая вариацию  $\sigma\Omega^{\text{id}}$  нулю, получим

$$\begin{aligned} -P_\beta \left\{ \frac{\partial V_\beta}{\partial R} \right\} \delta R - P_\alpha \left\{ \frac{\partial V_\alpha}{\partial R} \right\} \delta R + \sigma R \left\{ \frac{\partial A(R)}{\partial R} \right\} \delta R + \\ + A(R) \left\{ \frac{\partial \sigma(R)}{\partial R} \right\} \delta R = 0 \end{aligned}$$

(фигурные скобки указывают на виртуальный характер дифференцирования). С учетом очевидных геометрических соотношений

$$\frac{\partial V_\beta}{\partial R} = A(R); \quad \frac{\partial V_\alpha}{\partial R} = -A(R); \quad \frac{\partial A(R)}{\partial R} = \frac{A(R)}{R} \quad (22)$$

полученное уравнение превращается в фундаментальное уравнение равновесия системы, содержащей цилиндрическую разделяющую поверхность,

$$\frac{\sigma(R)}{R} + \left\{ \frac{\partial \sigma(R)}{\partial R} \right\} = P_\beta - P_\alpha. \quad (23)$$

Для поверхности натяжения, для которой  $\partial \sigma(R)/\partial R = 0$ ,  $R = R_t$  и  $\sigma(R_t) = \sigma_t$  (нижний индекс  $t$  указывает, что величины относятся к поверхности натяжения), из (23) получим уравнение Лапласа для цилиндрической поверхности натяжения

$$\frac{\sigma_t}{R_t} = P_\beta - P_\alpha. \quad (24)$$

Минимизируя уравнение (13) по  $\delta R$  (при реальном деформировании разделяющей поверхности) при постоянных  $T$  и  $\mu_i$  получим выражение

$$\begin{aligned} -P_\beta \frac{\partial V_\beta}{\partial R} \delta R - P_\alpha \frac{\partial V_\alpha}{\partial R} \delta R + \sigma R \frac{\partial A(R)}{\partial R} \delta R + \\ + c_1 A(R) \frac{\partial k_1}{\partial R} \delta R = 0. \end{aligned}$$

С учетом геометрических соотношений (22), найденное уравнение превращается в фундаментальное уравнение равновесия системы, содержащее цилиндрическую разделяющую поверхность,

$$\frac{\sigma(R)}{R} + c_1 \frac{\partial k_1}{\partial R} = P_\beta - P_\alpha. \quad (25)$$

Согласно Гиббсу,<sup>8</sup> разделяющая поверхность, имеющая изгибающий момент, равный нулю, называется поверхностью натяжения. Для такой поверхности  $c_1 = 0$ , при этом из уравнения (25) получаем уравнение Лапласа (24).

Поскольку из уравнения Гиббса – Дюгема (21) следует, что

$$c_1 = \left. \frac{\partial \sigma(R)}{\partial k_1} \right|_{T, \mu_i}, \quad (26)$$

уравнение (25) можно представить в виде

$$\frac{\sigma(R)}{R} + \frac{\partial \sigma(R)}{\partial R} = P_\beta - P_\alpha. \quad (27)$$

В этом уравнении, в отличие от (23), содержится реальная производная  $\partial \sigma(R)/\partial R$ .

С учетом очевидного соотношения

$$\frac{\partial k_1}{\partial R} = -\frac{1}{R^2} = -k_1^2$$

уравнение (25) можно представить в виде

$$k_1 \sigma(R) - c_1 k_1^2 = P_\beta - P_\alpha, \quad (28)$$

которое известно как уравнение Гиббса – Кельвина для системы, содержащей цилиндрическую разделяющую поверхность.<sup>9,25</sup> Для поверхности натяжения ( $c_1 = 0$ ) уравнение Гиббса – Кельвина принимает наиболее простой вид (уравнение Лапласа)

$$k_1 \sigma_t = P_\beta - P_\alpha \quad (29)$$

Отметим, что в работе Борувки и Ньюмана<sup>19</sup> правильность уравнения (28) подверглась сомнению. Авторы полагают, что для цилиндрических поверхностей уравнение Лапласа (29) выполняется для любого положения разделяющих поверхностей.

**Проблема определения межфазного натяжения искривленных поверхностей.** В последнее десятилетие работа Боровки и Ньюмана<sup>19</sup> интенсивно цитируется и дискутируется в связи с обобщением уравнения Лапласа на случай несферических поверхностей.<sup>15, 16, 20, 21</sup> Обсудим причину возникшей дискуссии.

Боровка и Ньюман<sup>19</sup> на основе предложенного ими фундаментального уравнения системы, содержащей несферическую разделяющую поверхность с двумя различающимися главными радиусами кривизны, получили фундаментальное уравнение равновесия системы (типа уравнения Лапласа), которое в случае любого положения цилиндрической разделяющей поверхности (имеющей только один главный радиус кривизны) принимает вид

$$k_1 \sigma_{BN} = P_\beta - P_\alpha. \quad (30)$$

Авторы работы<sup>19</sup> назвали  $\sigma_{BN}$  межфазным натяжением и не обсуждали возможности несовпадения определений межфазного натяжения в уравнениях (30) и (28). (Межфазное натяжение в формуле (28) условно назовем межфазным натяжением по Гиббсу  $\sigma_G$ .) Уравнение (28) в виде

$$k_1 \sigma_G - c_1 k_1^2 = P_\beta - P_\alpha \quad (31)$$

подверглось критике со стороны Боровки и Ньюмана, считающими его неправильным. Возникшая дискуссия<sup>20, 21</sup> была продолжена Маркиным с сотр.,<sup>16</sup> которые обратили внимание, что межфазные натяжения  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  в соотношениях (30) и (31) определены различным способом, поэтому обе формулы для обобщенного уравнения Лапласа для несферических поверхностей, являются правильными, если учитывать различие между  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$ . Авторы работы<sup>16</sup> получили выражения для  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  в рамках локальной термодинамики и установили соотношение между ними, которое для цилиндрической разделяющей поверхности имеет вид

$$\sigma_G = \sigma_{BN} + c_1 k_1. \quad (32)$$

Обсудим физический смысл определений  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  на примере цилиндрической разделяющей поверхности.

Из фундаментального уравнения (19) вытекает выражение для  $\sigma_G$  [тождественно равного  $\sigma(R)$ ] для цилиндрической поверхности

$$\sigma_G = \left. \frac{\partial \Omega_s}{\partial A} \right|_{T, \mu_i, k_1}. \quad (33)$$

Особенностью данного определения является то, что межфазное натяжение  $\sigma_G$  понимается как приращение удельного избытка большого термодинамического потенциала при увеличении площади  $A(R)$  не плоской, а искривленной разделяющей поверхности постоянной кривизны  $k_1 = 1/R$ . Это означает, что  $\sigma_G$  включает как собственно работу образования новой разделяющей поверхности, так и работу, затраченную на ее изгиб. Фактически межфазное натяжение  $\sigma_G$  определяется с помощью референтной системы, включающей две фазы  $\beta$  и  $\alpha$  с различающимися гидростатическими давлениями  $P_\beta$  и  $P_\alpha$  ( $P_\beta > P_\alpha$ , см. рис. 2) и искривленную разделяющую поверхность.

Боровка и Ньюман в качестве стандартного использовали гипотетическое состояние системы, в котором межфазная поверхность имеет нулевую кривизну, но давления в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  различны. Несмотря на то, что такое состояние системы не может быть реализовано, оно позволяет однозначно определить межфазное натяжение, которое мы условно обозначим как  $\sigma_{BN}$

$$\sigma_{BN} = \int_{R_\beta}^R [P_\beta - P_T(r)] dr + \int_R^{R_\alpha} [P_\alpha - P_T(r)] dr. \quad (34)$$

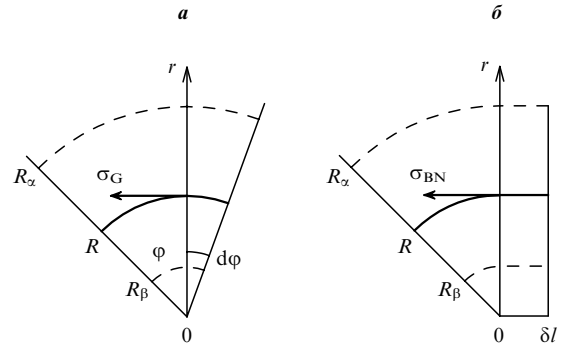


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая различие в определениях межфазного натяжения по Гиббсу (а) и по Боровке – Ньюману (б).

Заметим, что выражение для  $\sigma_G$  [уравнение (9)] было получено на основе принципа механической эквивалентности реальной и идеализированной систем путем приравнивания моментов сил  $M$  и  $M^{id}$ , а выражение для  $\sigma_{BN}$  формально вытекает из условия равенства сил  $f$  и  $f^{id}$ , действующих на боковую поверхность, ограничивающую реальную и идеализированную системы,

$$f = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_T(r) dr; \quad f^{id} = \int_{R_\beta}^R P_\beta dr + \int_R^{R_\alpha} P_\alpha dr - \sigma_{BN}. \quad (35)$$

Согласно фундаментальному уравнению (19), работа внешних сил при увеличении площади  $A(R)$  разделяющей цилиндрической поверхности радиусом  $R$  (при постоянных  $T, \mu_i, k_1$ ) равна  $\sigma_G dA(R)$ . Это иллюстрируется рис. 7,а. По Боровке – Ньюману<sup>19</sup>  $\sigma_{BN}$  определяется как работа, которую необходимо затратить на образование единицы площади плоской межфазной поверхности при деформировании системы по схеме, представленной на рис. 7,б (при постоянных  $T, \mu_i, P_\alpha$  и  $P_\beta$ ).

Предложена<sup>19</sup> следующая форма записи фундаментального уравнения для цилиндрической разделяющей поверхности:

$$d\Omega_s = -S_s dT - \sum_i N_{is} d\mu_i + \sigma_{BN} dA + c_1 d\tilde{K}_1, \quad (36)$$

где

$$\tilde{K}_1 = \int_A k_1 dA \quad (37)$$

– экстенсивный параметр кривизны, отвечающий работе изгиба разделяющей поверхности.

Авторы статей<sup>19, 21</sup> полагают, что свободная энергия  $\Omega_s$  является однородной функцией первого порядка относительно параметра  $\tilde{K}_1$ . Против этого возражает Роулинсон,<sup>20</sup> подвергший сомнению правомерность написания фундаментального уравнения для разделяющей поверхности в виде (36). Формально термодинамическое определение  $\sigma_{BN}$  вытекает из уравнения (36)

$$\sigma_{BN} = \left. \frac{\partial \Omega_s}{\partial A} \right|_{T, \mu_i, \tilde{K}_1}. \quad (38)$$

Если учесть, что для цилиндрической поверхности правая часть выражения (37) может быть представлена в виде  $k_1 A(R)$ , а также применить к уравнению (36) теорему Эйлера об однородных функциях, то можно записать

$$\Omega_s = \sigma_{BN} A + c_1 \tilde{K}_1. \quad (39)$$

Сравнивая (39) с найденным ранее выражением (20), получаем соотношение (32), связывающее  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$ . Таким образом,  $\sigma_{BN}$  равно удельному избытку свободной энергии при постоянных  $T$  и  $\mu_i$ , отнесенному к единице площади плоской разделяющей поверхности, а  $\sigma_G$  включает также избыток свободной энергии, связанной с деформацией (изменением кривизны) разделяющей поверхности.<sup>16</sup>

**Зависимость межфазных натяжений от радиуса разделяющей поверхности.** Межфазные натяжения  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  зависят от способа локализации искривленных поверхностей, т.е. от субъективного выбора радиуса кривизны  $R$  таких поверхностей. Аналитические выражения для зависимостей  $\sigma_G(R)$  и  $\sigma_{BN}(R)$  в случае цилиндрических разделяющих поверхностей находят, используя для расчетов идеализированную форму функции  $P_T^0(r)$  в виде «прямоугольной ямы» с параметрами  $\Pi_0$  и  $\Delta$  (рис. 8,а). Индекс «0» означает, что функция  $P_T^0(r)$  соответствует «стандартному» состоянию, т.е. плоской разделяющей поверхности и давлениям  $P_\alpha = P_\beta$ . При увеличении давления  $P_\beta$  функция  $P_T^0(r)$  принимает иную форму (рис. 8,б).

Одной из проблем, возникающих при искривлении межфазной поверхности, является неоднозначный характер влияния давления  $P_\beta$  на параметры функции  $P_T(r)$ . В частности, не вполне понятно, будет ли увеличение давления  $P_\beta$  влиять на «глубину» минимума  $\Pi_0$  кривой  $P_T(r)$ , или на ширину  $\Delta$  «прямоугольной ямы», а также, каким образом задавать аналитический вид нижней ветви кривой  $P_T(r)$  (со стороны фазы  $\beta$ ), если известен аналитический вид этой кривой для функции  $P_T^0(r)$  при  $P_\alpha = P_\beta$ .

Если достигнута определенность и однозначность в описании функции  $P_T(r)$  при любом давлении  $P_\beta$ , т.е. функция  $P_T(r)$  определена как функционал, то можно проводить численные оценки межфазных натяжений  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$ . В приведенных ниже расчетах допускается, что при увеличении давления  $P_\beta$  параметры  $\Pi_0$  и  $\Delta$  функции  $P_T(r)$  не изменяются.

В частности, если известен физический радиус капли (в данном случае, «цилиндрической» капли) – расстояние от оси кривизны до некоторой характерной точки кривой  $P_T(r)$  (в случае «прямоугольной ямы» на рис. 8,б это может быть радиус  $r_0$  или  $R_0$ ), то на основании условия гидростатического равновесия ( $\text{div} \vec{P} = 0$ ) можно однозначно определить функцию  $P_N(r)$ , а по уравнению (6) – давление  $P_\beta$  в фазе  $\beta$  (которое заранее не известно), если известно давление  $P_\alpha$  в фазе  $\alpha$ . Затем, по известному давлению  $P_\beta$ , используя формулы (9) и (34), можно найти межфазные натяжения  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  для любого радиуса  $R$  разделяющей поверхности.

На рис. 9 представлены зависимости  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  от радиуса кривизны  $R$  цилиндрической разделяющей поверхности, вычисленные для идеализированной формы функции  $P_T^0(r)$  в виде «прямоугольной ямы» с параметрами  $\Pi_0$  и  $\Delta$ .

Функции  $\sigma_G(R)$ , вычисленные по уравнению (9), имеют минимум  $\sigma_t$  при  $R = R_t$  (радиус поверхности натяжения)

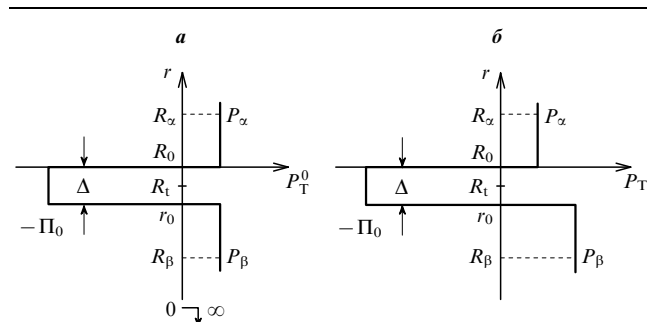


Рис. 8. Представление функции  $P_T(r)$  в виде «прямоугольной ямы» в случае плоской (а) и искривленной (б) межфазных поверхностей

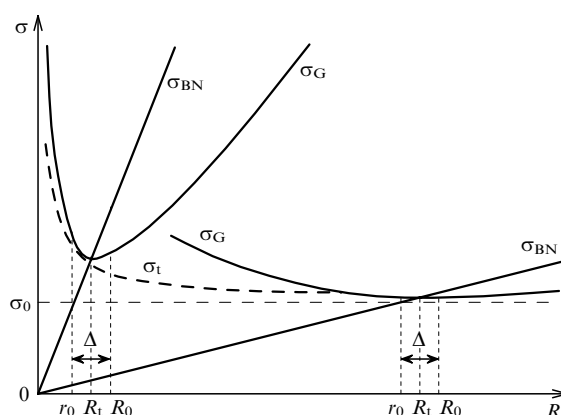


Рис. 9. Зависимость межфазного натяжения по Гиббсу и Борувке–Ньюману от радиуса цилиндрической разделяющей поверхности при различных значениях радиуса межфазной поверхности (см. рис. 7).

$\sigma_0$  – межфазное натяжение плоской поверхности;  $R_t$  – радиус кривизны поверхности натяжения;  $\sigma_t(r_0)$  – межфазное натяжение поверхности натяжения (по Гиббсу).

$$\frac{\sigma_G(R)}{R} + \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{r_0} \left( 1 - \frac{R_t^2}{R^2} \right) = P_\beta - P_\alpha, \quad (40)$$

где

$$R_t = r_0(1 + \alpha)^{1/2}, \quad (41)$$

$$\sigma_t = \sigma_0(1 + \alpha)^{1/2}, \quad (42)$$

$$\sigma_0 = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} [P_\alpha - P_T^0(r)] dr = (\Pi_0 + P_\alpha) \Delta, \quad (43)$$

$$\alpha = \frac{\Delta}{r_0}.$$

Отметим интересную особенность функции  $\sigma_G(R)$ . При уменьшении «физического» радиуса  $r_0$  межфазной поверхности, радиус поверхности натяжения  $R_t$  все время находится внутри переходного межфазного слоя, т.е. выполняется условие

$$r_0 < R_t < R_0 = r_0 + \Delta,$$

причем разность  $\delta_t = R_t - r_0$  уменьшается от  $\delta_t = \Delta/2$  при  $r_0 \gg \Delta$  до нуля при  $r_0 \rightarrow 0$ . Таким образом, можно считать, что поверхность натяжения практически совпадает с физической «поверхностью разрыва» по Гиббсу, отвечающей максимуму градиента плотности внутренней фазы. Межфазное натяжение  $\sigma_t$  возрастает при уменьшении радиуса  $r_0$  [см. уравнение (42), рис. 9]. Уравнение (40) является обобщением уравнения Лапласа, которое для поверхности натяжения имеет наиболее простой вид

$$\frac{\sigma_t}{R_t} = P_\beta - P_\alpha.$$

Межфазное натяжение  $\sigma_{BN}$ , полученное из уравнения (34), имеет вид

$$\sigma_{BN} = \sigma_0 \frac{R}{r_0}. \quad (44)$$

Графики функции  $\sigma_{BN}(R)$  пересекают графики функции  $\sigma_G(R)$  (см. рис. 9) в их минимумах. При этом

$$\sigma_{BN}(R) = \sigma_t = \frac{\sigma_0 R_t}{r_0}.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что межфазные натяжения по Гиббсу  $\sigma_G$  и по Борувке–Ньюману  $\sigma_{BN}$  совпадают для поверхности натяжения радиусом  $R_t$ .

В связи с этой особенностью функций  $\sigma_G(R)$  и  $\sigma_{BN}(R)$  отметим, что в некоторых работах <sup>10, 11, 14, 15</sup> радиус кривизны  $R_t$  поверхности натяжения находится из условия одновременного выполнения равенств

$$f = f^{\text{id}} \text{ и } M = M^{\text{id}},$$

однако, как было показано выше, из условия  $M = M^{\text{id}}$  вытекает определение межфазного натяжения по Гиббсу  $\sigma_G$ , а из условия  $f = f^{\text{id}}$  вытекает определение межфазного натяжения по Борувке–Ньюману  $\sigma_{BN}$ . Таким образом, в указанных работах радиус кривизны поверхности натяжения фактически находился из условия равенства  $\sigma_G(R_t) = \sigma_{BN}(R_t) = \sigma_t$ .

Для цилиндрической межфазной поверхности обобщенное уравнение Лапласа имеет вид <sup>19</sup>

$$\frac{\sigma_{BN}(R)}{R} = P_\beta - P_\alpha$$

для любого радиуса кривизны  $R$  разделяющей поверхности, а не только для поверхности натяжения  $R_t$ , как функции  $\sigma_G(R)$ . Соотношение между  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  получается из уравнений (40) и (44)

$$\sigma_G = \frac{1}{2} \sigma_{BN} \left( 1 + \frac{R_t^2}{R^2} \right). \quad (45)$$

**Проблема выбора стандартного состояния системы при определении межфазного натяжения.** Различие между значениями  $\sigma_G$  и  $\sigma_{BN}$  является существенным (при любом радиусе  $R$  разделяющей поверхности внутри области  $r_0 \leq R \leq r_0 + \Delta$ ) только при условии  $r_0 \approx \Delta$ , характерном для мицелл и зародышей новой фазы. Для термодинамического описания таких объектов имеет принципиальное значение выбор оптимальной референтной системы и ее стандартного состояния. Это необходимо как для определения межфазного натяжения, так и для написания фундаментального уравнения системы и фундаментального уравнения равновесия системы в наиболее удобном виде.

Например, при подходе Гиббса к определению  $\sigma_G$  [уравнение (9)] фундаментальное уравнение для цилиндрической разделяющей поверхности (19) примет наиболее простой вид для поверхности натяжения радиусом  $R_t$

$$d\Omega_s = -S_s dT - \sum_i N_i d\mu_i + \sigma_t dA_t,$$

где  $A_t = A(R_t)$  – площадь поверхности натяжения, причем избыток большого термодинамического потенциала равен

$$\Omega_s = \sigma_t A_t,$$

а уравнение равновесия системы, содержащей межфазную цилиндрическую поверхность, является уравнением Лапласа (24).

Однако межфазное натяжение  $\sigma_t$  и радиус поверхности натяжения сами зависят от физического радиуса  $r_0$  межфазной поверхности [см. рис. 9 и уравнения (41) и (42)], что создает неудобства при практических расчетах капиллярных эффектов.

Другой способ определения межфазного натяжения для цилиндрической поверхности основан на выборе в качестве стандартного такого состояния референтной системы, при котором  $P_\beta^0 = P_\alpha^0$ , а межфазная поверхность является плоской. Отвечающая такой межфазной поверхности функция  $P_T^0(r)$  считается известной.

Деформацию системы, включающей цилиндрическую межфазную поверхность, можно условно разбить на три этапа: 1) превращение искривленной поверхности в плоскую мысленным изменением физического состояния системы, т.е. уменьшением давления  $P_\beta$  до  $P_\alpha^0$ ; 2) растяжение (увеличение площади) плоской межфазной поверхности до нового значе-

ния; 3) искривление полученной поверхности до нового значения кривизны. В итоге, суммируя все произведенные работы, получаем фундаментальное уравнение для избытка большого термодинамического потенциала (при постоянных  $T$  и  $\mu_i$ ) в виде

$$d\Omega_s = \sigma_0 dA_0 + dW_b(r_0), \quad (46)$$

в котором разделяющая поверхность имеет радиус  $r_0$ , а величина  $dW_b(r_0)$  является работой изгиба (нижний индекс  $b$  относится к величинам, характеризующим изгиб) разделяющей поверхности при бесконечно малом изменении ее кривизны.

В случае моделирования функции  $P_T^0(r)$  «прямоугольной ямой» (см. рис. 8), работа изгиба  $dW_b(r_0)$  для цилиндрической поверхности равна нулю. Это следует из того, что межфазное натяжение  $\sigma_G$ , вычисленное по уравнению (9), не зависит от давления  $P_\beta$  и равно  $\sigma_0$ . В таком случае уравнение (46) примет вид

$$d\Omega_s = \sigma_0 dA_0, \quad (47)$$

а соответствующее фундаментальное уравнение равновесия системы, содержащей цилиндрическую межфазную поверхность,

$$\frac{\sigma_0}{r_0} = P_\beta - P_\alpha^0 \quad (48)$$

совпадает с уравнением Лапласа (24) за исключением того, что давление  $P_\beta$  считается произвольным (не стандартным), а межфазное натяжение  $\sigma_0$  является межфазным натяжением плоской межфазной поверхности при  $P_\beta^0 = P_\alpha^0$ .

Обратим внимание на следующие преимущества предложенного термодинамического описания системы, содержащей цилиндрическую межфазную поверхность, в случае выбора функции  $P_T^0(r)$  в виде «прямоугольной ямы»: 1) в качестве разделяющей поверхности используется физическая поверхность радиусом  $r_0$  вместо поверхности натяжения радиусом  $R_t = r_0(1 + \Delta/r_0)^{1/2}$ , зависящим от радиуса кривизны  $r_0$ ; 2) межфазное натяжение  $\sigma_0$  остается постоянным при искривлении межфазной поверхности в отличие от межфазного натяжения  $\sigma_t = \sigma_0(1 + \Delta/r_0)^{1/2}$ , зависящего также от радиуса кривизны  $r_0$ ; 3) уравнение Лапласа имеет наиболее простой вид, что, собственно, и делает данный способ привлекательным для термодинамического описания систем с малыми радиусами кривизны межфазной поверхности.

В случае, если  $P_T^0(r)$  – функция произвольной формы, работа изгиба разделяющей поверхности в (46) может быть представлена в виде

$$dW_b(r_0) = c_1^0 A_0 dr_0, \quad (49)$$

где

$$c_1^0 = \left. \frac{1}{A_0} \frac{\partial \Omega_s}{\partial r_0} \right|_{T, \mu_i, A_0}.$$

Выбор  $r_0$  следует осуществить таким образом, чтобы межфазное натяжение  $\sigma(R)$  было равно  $\sigma_0$ . Такую разделяющую поверхность условно назовем стандартной разделяющей поверхностью.

## 2. Сферические свободные межфазные поверхности

Сферические свободные межфазные поверхности характеризуются двумя одинаковыми главными радиусами кривизны  $R_1 = R_2 = R$  (рис. 10).

Работа, производимая тангенциальным давлением  $P_T(r)$  при изменении объема системы, содержащей такую поверхность, путем увеличения углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  на бесконечно малые значения  $d\phi_1$  и  $d\phi_2$  (при постоянных  $T$  и  $\mu_i$ ), может быть представлена в виде



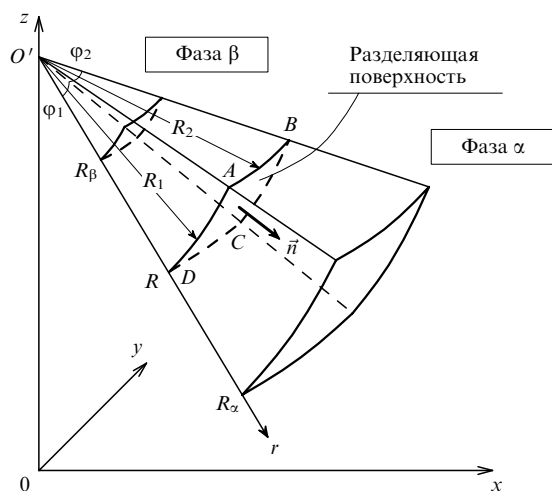


Рис. 10. Элемент объема системы, содержащей сферическую межфазную поверхность.

$$dW = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_T(r) r d\varphi_1 r d\varphi_2 dr. \quad (50)$$

Заменяя эту реальную систему на идеализированную модель, образованную двумя референтными фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , а также разделяющей сферической поверхностью радиуса  $R$ , запишем выражение для работы  $dW^{id}$  в виде [см. уравнение (15)]

$$dW^{id} = \left\{ \int_{R_\beta}^R P_\beta r^2 dr + \int_R^{R_\alpha} P_\alpha r^2 dr - \sigma(R) R^2 \right\} d\varphi_1 d\varphi_2. \quad (51)$$

Из условия механической эквивалентности реальной системы и идеализированной модели следует<sup>11, 26</sup>

$$\sigma(R) = - \int_{R_\beta}^R [P_T(r) - P_\beta] \frac{r^2}{R^2} dr - \int_R^{R_\alpha} [P_T(r) - P_\alpha] \frac{r^2}{R^2} dr. \quad (52)$$

Фундаментальное уравнение системы, содержащей сферическую свободную межфазную поверхность, получается в виде

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - P_\beta dV_\beta - P_\alpha dV_\alpha + \sigma(R) dA(R) + cA(R) dk, \quad (53)$$

где  $c$  – коэффициент при дифференциале средней кривизны  $k$ ,

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{R}. \quad (54)$$

Уравнение (53) аналогично фундаментальному уравнению для цилиндрической поверхности (13), однако определения коэффициентов  $c$  и  $c_1$ , а также межфазных натяжений в них различаются.

Аналогично тому, как это было сделано для цилиндрической поверхности, могут быть получены фундаментальное уравнение для сферической свободной разделяющей поверхности

$$d\Omega_s = -S_s dT - \sum_i N_i d\mu_i + \sigma(R) dA(R) + cA(R) dk \quad (55)$$

и уравнение Гиббса – Дюгема для такой поверхности

$$d\sigma(R) = -s_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i + c dk. \quad (56)$$

Минимизируя свободную энергию в уравнении (53) при вариации радиуса кривизны разделяющей поверхности, получим фундаментальное уравнение равновесия системы, содержащей сферическую межфазную поверхность

$$\frac{2\sigma(R)}{R} + c \frac{\partial k}{\partial R} = P_\beta - P_\alpha, \quad (57)$$

которое, с учетом очевидного геометрического соотношения  $\partial k / \partial R = -k^2/2$ , превращается в уравнение типа Гиббса – Кельвина для сферической поверхности

$$k\sigma(R) - \frac{1}{2}ck^2 = P_\beta - P_\alpha. \quad (58)$$

При  $c=0$  (условие определения поверхности натяжения по Гиббсу<sup>8</sup>) из уравнения (58) получаем известное уравнение Лапласа для сферической поверхности

$$\frac{2\sigma_t}{R_t} = P_\beta - P_\alpha. \quad (59)$$

Для поверхности натяжения фундаментальное уравнение системы, содержащей сферическую межфазную поверхность, имеет вид<sup>11</sup>

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - P_\beta dV_\beta - P_\alpha dV_\alpha + \sigma_t dA_t. \quad (60)$$

Уравнение (52) является определением межфазного натяжения, которое можно назвать межфазным натяжением по Гиббсу.<sup>16</sup> Оно получается из условия равенства механических моментов сил давления  $M = M^{id}$ , действующих в некоторой плоскости, проведенной внутри элемента сферического объема (см. рис. 10) реальной и идеализированной систем соответственно.

Межфазное натяжение по Борувке – Ньюману,<sup>19</sup> определенное соотношением (34), в случае сферической поверхности не вытекает из условия равенства сил  $f$  и  $f^{id}$ , действующих на ограничивающую элемент объема боковую поверхность, как это имело место в случае цилиндрической межфазной поверхности.

В то же время из условия  $f = f^{id}$  вытекает новое определение межфазного натяжения, которое обозначается как  $\sigma_f$

$$\sigma_f(R) = \int_{R_\beta}^R [P_\beta - P_T(r)] \frac{r}{R} dr + \int_R^{R_\alpha} [P_\alpha - P_T(r)] \frac{r}{R} dr. \quad (61)$$

Оно отличается от межфазных натяжений по Гиббсу (52) и Борувке – Ньюману (34) для сферических поверхностей, хотя совпадает по форме с выражением (33) для  $\sigma_G$  цилиндрической поверхности.

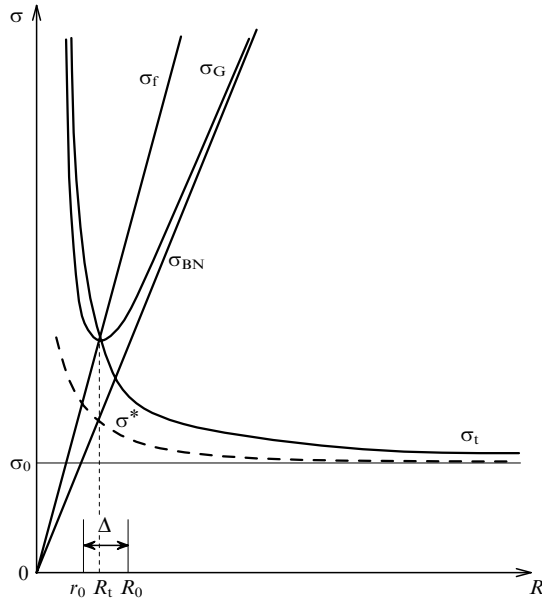
Таким образом, в случае сферических межфазных поверхностей межфазное натяжение может быть определено тремя способами – как  $\sigma_G$ ,  $\sigma_f$  и  $\sigma_{BN}$ . Эти величины являются различными функциями радиуса  $R$  сферической разделяющей поверхности. Во многих работах<sup>10, 14, 19, 21</sup> данное различие игнорируется или по крайней мере на нем не акцентируется внимание, что приводит к различающимся по форме записи уравнениям типа Гиббса – Кельвина.

На рис. 11 представлены зависимости  $\sigma_G(R)$ ,  $\sigma_f(R)$  и  $\sigma_{BN}(R)$  [сравните с рис. 9, на котором представлены аналогичные графики функций  $\sigma_G(R)$  и  $\sigma_{BN}(R)$ , отвечающих цилиндрической разделяющей поверхности].

Приведем для справки полезные соотношения, вытекающие из условия механического равновесия  $\text{div} \hat{P} = 0$  для сферической поверхности,<sup>10, 15</sup> которые использовались для вычисления гидростатического давления  $P_\beta$  и межфазных натяжений

$$\frac{d(r^2 P_N)}{d(r^2)} = P_T, \quad (62)$$

$$\frac{dP_N}{dr} = \frac{2}{R}(P_T - P_N), \quad (63)$$



**Рис. 11.** Зависимость межфазных натяжений по Гиббсу, Борувке–Ньюману и определенному соотношением (61)  $\sigma_f$  от радиуса сферической разделяющей поверхности при  $r_0 = \Delta$  (см. рис. 7).  $\sigma_0$  – межфазное натяжение плоской поверхности;  $\sigma_f$  – межфазное натяжение поверхности натяжения в функции радиуса кривизны поверхности  $r_0$ ;  $\sigma^*$  – межфазное натяжение, определенное соотношением (73);  $R_t$  – радиус кривизны поверхности натяжения

$$\frac{d(r^3 P_N)}{dr} = r^2 (P_N + 2P_T). \quad (64)$$

Уравнение (63) можно также записать в виде<sup>25</sup>

$$\frac{dP_N}{dr} = k(r)(P_T - P_N), \quad (65)$$

где  $k(r) = 2/r$  – кривизна сферической разделяющей поверхности радиусом  $r$ . В интегральной форме уравнение (65) имеет вид

$$P_\beta - P_\alpha = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} [P_N(r) - P_T(r)] k(r) dr.$$

Интегрирование уравнения (62) приводит к соотношению<sup>15</sup>

$$\frac{1}{2} (P_\alpha R_\alpha^2 - P_\beta R_\beta^2) = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} P_T(r) r dr.$$

Интересно отметить, что графики функций  $\sigma_G(R)$  и  $\sigma_f(R)$  пересекаются в одной точке, отвечающей значениям  $R_t$  и  $\sigma_t$ . Согласно<sup>10, 11</sup>, сферическая «поверхность натяжения» определяется как разделяющая поверхность, для которой выполняется условие

$$\sigma_G(R_t) = \sigma_f(R_t), \quad (66)$$

$\sigma_G(R)$  и  $\sigma_f(R)$  описаны уравнениями (52) и (61) соответственно. Таким образом, определенные из графиков на рис. 11 значения  $R_t$  и  $\sigma_t$  являются соответственно радиусом и межфазным натяжением поверхности натяжения. Зависимость  $\sigma_t(R_t)$  представлена на том же рисунке.

Интересно отметить, что в отличие от цилиндрической в случае сферической разделяющей поверхности графики функций  $\sigma_G(R)$  и  $\sigma_{BN}(R)$  не пересекаются ни в одной точке.

Как уже отмечалось, для жидких капель субмикроскопического размера (мицелл, везикул, коацерватных капель), характеризующихся сверхнизкими значениями межфазного натяжения, большое значение приобретает форма записи

фундаментального уравнения, а также обобщенного уравнения Лапласа (или Гиббса–Кельвина). Ниже для сравнения приведены аналитические уравнения равновесия типа Гиббса–Кельвина, полученные для идеализированного профиля  $P_T(r)$ -компоненты тензора гидростатического давления, изображенного на рис. 8,а.

Для поверхности натяжения обобщенное уравнение Лапласа имеет вид

$$\frac{2\sigma_t}{R_t} = P_\beta - P_\alpha. \quad (67)$$

Здесь

$$\sigma_t = \sigma_0 \left[ \left( 1 + \alpha \right) \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) \right]^{2/3},$$

$$R_t = r_0 \left[ \frac{(1 + \alpha)^2}{1 + \alpha/2} \right]^{1/3}, \quad (68)$$

где  $\alpha = \Delta/r_0$ ,  $\Delta$  – размер переходной области,  $\sigma_0$  – межфазное натяжение плоской межфазной поверхности,

$$\sigma_0 = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} [P_\alpha - P_T^0(r)] dr, \quad (69)$$

причем «стандартная» функция  $P_T^0(r)$  имеет форму «прямоугольной ямы» (см. рис. 8,а), т.е. отвечает условию  $P_\alpha = P_\beta$ .

Для межфазного натяжения по Борувке–Ньюману,<sup>19, 21</sup> обобщенное уравнение Лапласа имеет вид

$$\frac{2\sigma_{BN}}{R} \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) = P_\beta - P_\alpha, \quad (70)$$

где

$$\sigma_{BN} = \sigma_0 \frac{R}{r_0}. \quad (71)$$

Для межфазного натяжения  $\sigma_0$ , определенного соотношением (69), имеем

$$\frac{2\sigma_0}{r_0} \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) = P_\beta - P_\alpha. \quad (72)$$

И, наконец, для межфазного натяжения  $\sigma^*$ , определенного соотношением

$$\sigma^* = \int_{R_\beta}^{R_\alpha} [P_\alpha - P_T^0(r)] \frac{r}{r_0} dr = \sigma_0 \left( 1 + \frac{\alpha}{\Delta} \right), \quad (73)$$

обобщенное уравнение Лапласа примет наиболее простой вид

$$\frac{2\sigma^*}{r_0} = P_\beta - P_\alpha. \quad (74)$$

Сравнивая обобщенные уравнения Лапласа для различных определений межфазного натяжения, а также различных радиусов разделяющих сферических поверхностей, можно сделать вывод, что наиболее простым способом термодинамического описания таких поверхностей является использование межфазного натяжения  $\sigma_0$ , определенного для плоских межфазных поверхностей, и физического радиуса кривизны поверхности  $r_0$  [см. уравнение (72)]. Настолько же удобно применение межфазного натяжения  $\sigma^*$ , определенного уравнением (73), и радиусом  $r_0$  [см. уравнение (74)]. При использовании для практических расчетов межфазного натяжения по Гиббсу (в том числе, для поверхности натяжения), а также по Борувке–Ньюману, незначительное отклонение радиуса разделяющей поверхности от выбранного значения (например, от значения  $R_t$ ) приводит к изменению функций  $\sigma_G(R)$  и  $\sigma_{BN}(R)$ , т.е. к усложнению формы уравнения Лапласа. Уточним, однако, что все сказанное имеет значение только для межфазных поверхностей объектов субмикроскопического

размера, радиус которых сравним по величине с размером переходной области межфазной поверхности. При увеличении радиуса  $r_0$ , т.е.  $\alpha \rightarrow 0$ , все межфазные натяжения практически совпадают.

### 3. Несферические свободные межфазные поверхности с двумя главными радиусами кривизны

По аналогии с цилиндрическими и сферическими межфазными поверхностями запишем фундаментальное уравнение для системы, содержащей несферическую свободную межфазную поверхность с двумя главными радиусами кривизны  $R_1$  и  $R_2$ , в виде

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta + \sigma_G dA + c_1 A dk_1 + c_2 A dk_2, \quad (75)$$

в котором  $k_1 = 1/R_1$  и  $k_2 = 1/R_2$  – главные значения кривизны поверхностей,  $c_1$  и  $c_2$  – коэффициенты при дифференциалах кривизны,  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы (расстояния по оси  $z$  до разделяющей поверхности от точек  $O_1$  и  $O_2$ , рис. 12). Интегрируя уравнение (75) по экстенсивным параметрам  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$  и  $A$  при постоянных интенсивных параметрах  $T$ ,  $\mu_i$ ,  $k_1$  и  $k_2$ , получим выражение для большого термодинамического потенциала системы

$$\Omega = -P_\alpha V_\alpha - P_\beta V_\beta + \sigma_G A, \quad (76)$$

где  $A$  – площадь межфазной поверхности, полученная растяжением при постоянных значениях  $k_1$  и  $k_2$ ,  $\sigma_G$  имеет смысл межфазного натяжения по Гиббсу.

Минимизируя большой термодинамический потенциал при вариации смещений разделяющей поверхности в направлении нормали  $\vec{n}$  на  $\delta R$  с учетом очевидных геометрических соотношений

$$\frac{\partial V_\beta}{\partial R} = A; \quad \frac{\partial V_\alpha}{\partial R} = -A; \quad \frac{\partial A}{\partial R} = kA;$$

$$k = k_1 + k_2; \quad c_1 \frac{\partial k_1}{\partial R} + c_2 \frac{\partial k_2}{\partial R} = \frac{\partial \sigma_G}{\partial R}$$

получим уравнение

$$k\sigma_G + \frac{\partial \sigma_G}{\partial R} = P_\beta - P_\alpha, \quad (77)$$

являющееся фундаментальным уравнением равновесия системы с несферической разделяющей поверхностью.

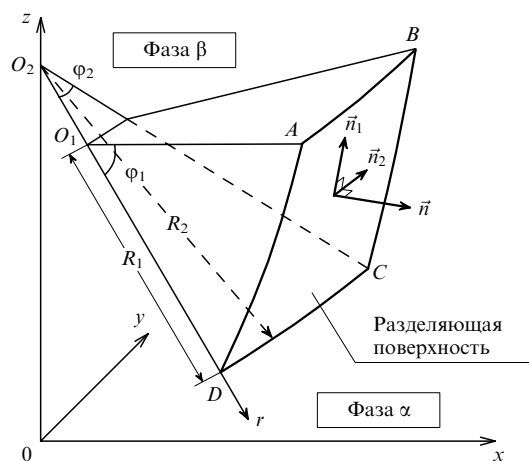


Рис. 12. Элемент объема системы, содержащей несферическую межфазную поверхность с двумя различными главными радиусами

Фундаментальное уравнение самой разделяющей несферической поверхности имеет вид<sup>8</sup>

$$d\Omega_s = -S_s dT - \sum_i N_{is} d\mu_i + \sigma_G dA + c_1 A dk_1 + c_2 A dk_2 \quad (78)$$

[сравните с уравнениями (19) и (55) для цилиндрической и сферической поверхностей соответственно].

Применяя теорему Эйлера об однородных функциях, получим по аналогии с (21) и (56) уравнение Гиббса – Дюгема для несферической разделяющей поверхности

$$d\sigma_G = -s_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i + c_1 dk_1 + c_2 dk_2. \quad (79)$$

Приведем краткий обзор различных подходов к описанию несферических свободных межфазных поверхностей.

Гиббс<sup>8</sup> впервые ввел в рассмотрение среднюю  $H$  и дифференциальную  $D$  кривизны, определив их соотношениями

$$H = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \text{ и } D = \frac{1}{2}(k_1 - k_2). \quad (80)$$

В таких обозначениях фундаментальное уравнение системы имеет вид

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta + \sigma_G dA + ABdH + A\theta dD, \quad (81)$$

где  $B$  и  $\theta$  – удельные (отнесенные к единице площади разделяющей поверхности) изгибающий (bending) и скручивающий (torsion) моменты соответственно

$$B = c_1 + c_2 \text{ и } \theta = c_1 - c_2. \quad (82)$$

При выводе фундаментального уравнения равновесия системы (типа Лапласа) Гиббс<sup>8</sup> пренебрег торсионным моментом  $\theta$  ввиду того, что он является величиной второго порядка малости по сравнению с изгибающим моментом  $B$  (для сферических поверхностей условие  $\theta = 0$  выполняется точно). Определяя далее поверхность натяжения условием  $B = 0$ , Гиббс из фундаментального уравнения системы (81) путем минимизации большого термодинамического потенциала получил уравнение Лапласа

$$k_t \sigma_t = P_\beta - P_\alpha, \quad (83)$$

где

$$k_t = k_{1t} + k_{2t}, \quad (84)$$

$k_{1t}$  и  $k_{2t}$  – главные значения кривизны разделяющей поверхности натяжения.

Дальнейшие работы в области термодинамики несферических свободных межфазных поверхностей проводились в направлении учета влияния торсионного момента  $\theta$  на обобщенное уравнение Лапласа.<sup>15, 16, 19, 21, 25</sup>

Если применить процедуру минимизации к уравнению (81) и не пренебрегать величиной  $\theta$ ,<sup>25</sup> получим следующее фундаментальное уравнение равновесия:

$$2H\sigma_G - B(H^2 + D^2) - 2\theta HD = P_\beta - P_\alpha. \quad (85)$$

Уравнение (85) известно как уравнение Гиббса – Кельвина для несферических поверхностей.<sup>25</sup> Сравнивая его с (77), получим

$$\frac{\partial \sigma_G}{\partial R} = -B(H^2 + D^2) - 2\theta BD. \quad (86)$$

Условие

$$\frac{\partial \sigma_G}{\partial R} = 0, \quad (87)$$

отвечающее минимуму межфазного натяжения, имеет вид

$$B(H^2 + D^2) + 2\theta BD = 0. \quad (88)$$

Разделяющую поверхность, удовлетворяющую условию (88), называют поверхностью минимального натяжения, в отличие от поверхности натяжения по Гиббсу, которая получена при условии  $B=0$ . Таким образом, при определении поверхности натяжения Гиббс пренебрег членом  $2\theta HD$ . Очевидно, что сферические поверхности натяжения и минимального натяжения совпадают при условии  $\theta=0$ .

Некоторые авторы<sup>16, 19, 21</sup> предпочитают вместо  $H$  и  $D$  использовать главную (первую)  $J$  и гауссову (вторую)  $K$  кривизны поверхности

$$J = k_1 + k_2 \text{ и } K = k_1 k_2. \quad (89)$$

В этом случае фундаментальное уравнение системы для несферической поверхности имеет вид

$$\begin{aligned} d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta + \\ + \sigma_G dA + AC_1 dJ + AC_2 dK, \end{aligned} \quad (90)$$

а фундаментальное уравнение равновесия такой системы<sup>16</sup>

$$J\sigma_G - C_1(J^2 - 2K) - C_2 JK = P_\beta - P_\alpha, \quad (91)$$

где

$$C_1 = \frac{c_1 k_1 - c_2 k_2}{k_1 - k_2}; \quad C_2 = \frac{c_1 - c_2}{k_1 - k_2} \quad (92)$$

[коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  входят в уравнение (79)].

Условие, определяющее межфазную поверхность минимального натяжения (88), записывается так:<sup>16</sup>

$$C_1(J^2 - 2K) + C_2 JK = 0. \quad (93)$$

Уравнение Лапласа получается при подстановке условия (93) в (91)

$$k_0 \sigma_G^0 = P_\beta - P_\alpha, \quad (94)$$

где  $k_0 = J_0 = k_{10} + k_{20}$ ,  $k_{10}$  и  $k_{20}$  – главные значения кривизны поверхности минимального натяжения,  $\sigma_G^0$  – минимальное натяжение несферической поверхности.

### III. Равновесие межфазных поверхностей в области объемного мениска жидкой пленки

Если в качестве разделяющих поверхностей в жидкой пленке выбрать поверхности минимального натяжения, соответствующее уравнение равновесия (85) (с учетом того, что  $\sigma_G^0$  фактически совпадает с  $\sigma_f$  поверхности натяжения и  $\sigma_0$  для плоскопараллельных поверхностей, когда радиус кривизны такой поверхности много больше толщины переходного межфазного слоя, т.е. практически для  $r_0 > 10$  нм) можно записать в виде

$$k_0 \sigma_0 = P_\beta - P_\alpha = \Delta P, \quad (95)$$

где  $k_0 = k_1 + k_2$ ,  $k_1$  и  $k_2$  – первая и вторая главные кривизны поверхности.

#### 1. Инварианты профиля жидкой пленки

Поскольку экспериментально профиль жидких пленок определяется топографическим методом<sup>7</sup> (по интерференционному изображению пленки в отраженном монохроматическом свете), удобно представить уравнение (95) в координатах  $z(r)$  (рис. 13). Получим инварианты профиля жидких пленок, относящиеся к их различной геометрии.

Следует отметить, что из-за трудностей экспериментального определения реального профиля жидкой пленки в переходной области при термодинамическом описании его

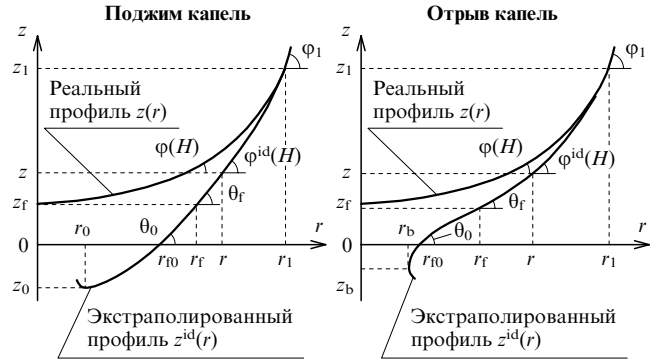


Рис. 13. Форма экстраполированного профиля поверхности жидкой пленки между двумя жидкими каплями при их сжатии внешней силой (а) и отрыве (б).

заменяют воображаемым профилем, который получается экстраполяцией профиля поверхности постоянной средней кривизны  $k_0$  в области объемного мениска на переходную область в предположении, что расклинивающее давление отсутствует (см. рис. 13). Такой экстраполированный (идеализированный) профиль  $z^{id}(r)$  отличается от реального профиля  $z(r)$  в переходной области пленки, и совпадает с реальным профилем в области объемного мениска.

Идеализированный профиль может пересекать плоскость  $z_f = H_f/2$  (где  $H_f$  – толщина плоскопараллельной области пленки, нижний индекс  $f$  относится к величинам, характеризующим пленку) под контактным углом  $\theta_f$ , или плоскость  $z=0$  под контактным углом  $\theta_0$ , значения которых служат для вычисления удельной свободной энергии взаимодействия в плоской части пленок.

Для цилиндрических межфазных поверхностей, имеющих только один главный радиус кривизны, уравнение (95) имеет вид

$$\sigma_0 \frac{d \sin \varphi^{id}(r)}{dr} - \Delta P = 0, \quad (96)$$

где  $\varphi^{id}(r)$  – локальный угол, который образует поверхность идеализированного профиля с осью  $r$ . Уравнение

$$\frac{dz^{id}(r)}{dr} = \tan \varphi^{id}(r) \quad (97)$$

образует с уравнением (96) систему, полностью характеризующую профиль пленки  $H^{id}(r) = 2z^{id}(r)$ , если заданы следующие граничные условия:  $\varphi^{id}(r) = \varphi_1$  и  $z^{id}(r) = z_1$  при  $r = r_1$ , где  $r_1$  – экспериментально определяемый радиус пленки, относящийся к области объемного мениска.

Интегрируя (96) по идеализированному профилю  $z^{id}$  от некоторого  $z^{id}(r)$  до  $z_1$ , получим

$$\int_{z^{id}}^{z_1} \frac{\sigma_0 d \sin \varphi^{id}(r)}{dr} dz^{id} - \Delta P(z_1 - z^{id}) = 0. \quad (98)$$

С учетом того, что  $(d \sin \varphi^{id}(r)/dr) dz^{id} = -\cos \varphi^{id}$ , из (98) получается инвариант, не зависящий от толщины пленки,

$$2\sigma_0 \cos \varphi^{id}(r) + \Delta P H^{id}(r) = 2\sigma_0 \cos \varphi_1 + \Delta P H_1 = \text{const}. \quad (99)$$

В случае несферических межфазных поверхностей, характеризующихся двумя различными радиусами кривизны, уравнение Лапласа (95) записывается в виде

$$\sigma_0 \frac{d \sin \varphi^{id}(r)}{dr} + \sigma_0 \frac{\sin \varphi^{id}(r)}{r} - \Delta P = 0. \quad (100)$$

Интегрируя уравнение (100), аналогично тому, как это было сделано для цилиндрической поверхности, получим инвариант, не зависящий от локальной толщины  $H^{id}(r)$

$$2\sigma_0 \cos \varphi^{\text{id}}(r) + \Delta P H^{\text{id}}(r) + 2\sigma_0 \int_{z^{\text{id}}}^{z_1} \frac{\sin \varphi^{\text{id}}(r)}{r} dz^{\text{id}} =$$

$$= 2\sigma_0 \cos \varphi_1 + \Delta P H_1 = \text{const.} \quad (101)$$

Если межфазная поверхность в жидкой пленке сферическая, т.е.  $k_1 = k_2$ , то интеграл в уравнении (101) становится равным  $\Delta P[H_1 - H(r)]/2$ , и соответствующий инвариант профиля поверхности такой пленки примет вид

$$2\sigma_0 \cos \varphi^{\text{id}}(r) + \frac{1}{2} \Delta P H^{\text{id}}(r) =$$

$$= 2\sigma_0 \cos \varphi_1 + \frac{1}{2} \Delta P H_1 = \text{const.} \quad (102)$$

## 2. Аналитическое выражение идеализированного профиля жидкой пленки

Рассмотрим две текучие (жидкие или газообразные) частицы фазы  $\beta$ , образующие в фазе  $\alpha$  симметричную жидкую пленку. Для простоты пренебрежем действием силы тяжести и предположим, что пленка устойчива к прорыву и не утоньшается во времени.

Если на текучие частицы не действует внешняя сила  $f_e$  (сжимающая  $f_p > 0$  или растягивающая  $f_a < 0$ ), то частицы имеют сферическую форму (рис. 14,а), причем  $k_1 = k_2 = k_0 = 2/R$ , где  $R$  – радиус частиц. В этом случае профиль поверхности частиц, или идеализированный профиль поверхности пленки  $z^{\text{id}}(r)$  [см. уравнение (97)] описывается уравнением

$$z^{\text{id}}(r) = z_1 - \int_{z^{\text{id}}}^{z_1} \text{tg} \varphi^{\text{id}}(r) dr =$$

$$= z_1 + R[\cos \varphi_1 - \cos \varphi^{\text{id}}(r)]. \quad (103)$$

Если частицы сжаты внешней силой  $f_p$  (рис. 14,б), то радиус пленки увеличивается до значения  $r_p$ , причем поверхность каплей перестает быть сферической, так как радиус  $R_2$  увеличивается, а  $R_1$  уменьшается. Когда к каплям приложена отрывающая сила  $f_a$  (рис. 14,в),  $R_2$  уменьшается, а  $R_1$  увеличивается.

Если представить уравнение (100) в виде

$$\sigma_0 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r \sin \varphi^{\text{id}}(r)] = \Delta P \quad (104)$$

и проинтегрировать его от  $r$  до  $r_1$ , то получим уравнение<sup>1,4</sup>

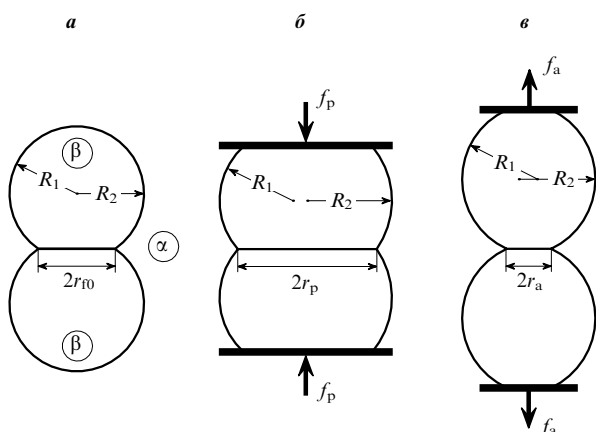


Рис. 14. Форма поверхности жидких капель в контакте в отсутствие внешней силы (а), при поджипе (б) и отрыве (в)

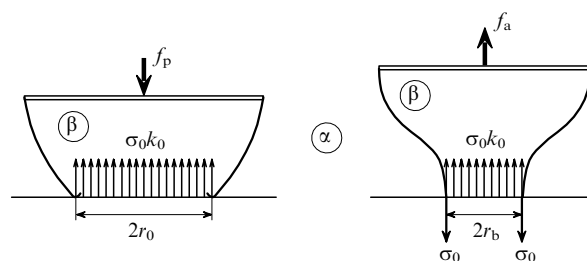


Рис. 15. Равновесие жидкой капли под действием сжимающей (а) и растягивающей (б) сил

$$\sin \varphi^{\text{id}}(r) = \frac{k_0}{2} r + \frac{B}{r}, \quad (105)$$

в котором

$$k_0 = \frac{\Delta P}{\sigma_0},$$

$$B = r_1 \sin \varphi_1 - \frac{k_0}{2} r_1^2. \quad (106)$$

Физический смысл параметра  $B$  может быть прояснен на основании следующего рассмотрения. Если выбрать референтный радиус  $r_1$  равным  $R_2$  (см. рис. 14,а), то  $\varphi_1 = \pi/2$ , и получается следующее выражение:

$$B = \frac{k_{20} - k_{10}}{2k_{20}^2} = \frac{1}{k_{20}} \left( 1 - \frac{k_0}{2k_{20}} \right), \quad (107)$$

где  $k_{10}$  и  $k_{20}$  – главные значения кривизны поверхности частиц, отвечающих их «экватору», при которых  $\varphi_1 = \pi/2$ . Очевидно, что параметр  $B$  принимает положительное или отрицательное значение в зависимости от знака разности  $(k_{20} - k_{10})$ .

Найдем выражения для контактных сил, действующих на текучие капли, в случае их взаимного поджима и отрыва.

В случае сжимающей силы  $f_e = f_p > 0$  профиль  $z^{\text{id}}(r)$  имеет минимум (см. рис. 13,а), так как при  $\varphi^{\text{id}}(r_0) = 0$  уравнение (105) имеет действительное решение (с учетом того, что  $B < 0$ )

$$r_0 = \sqrt{-\frac{2B}{k_0}}, \quad (108)$$

где  $k_0$  – средняя кривизна.

Из условия механического равновесия капли вытекает соотношение

$$f_p = \pi r_0^2 \Delta P = \pi r_0^2 \sigma_0 k_0, \quad (109)$$

которое с учетом (108) преобразуется к виду

$$f_p = -2\pi \sigma_0 B. \quad (110)$$

Параметр  $B$  может быть определен экспериментально по интерференционной картине пленки.<sup>27–29</sup> По уравнению (110) можно вычислить значения сжимающей силы.<sup>4</sup> Механическая интерпретация уравнения (109) представлена на рис. 15,а. Видно, что внешняя сжимающая сила  $f_p$  уравновешивается силой давления, равной  $\pi r_0^2 \sigma_0 k_0$ .

Если к каплям приложена отрывающая сила  $f_e = f_a < 0$  (см. рис. 14,б), то согласно (107)  $B > 0$ , и уравнение (105) не имеет действительного решения при  $\varphi^{\text{id}}(r) = 0$  [т.е. профиль  $z^{\text{id}}(r)$  не имеет минимума].

В то же время при  $\varphi^{\text{id}}(r) = \pi/2$  уравнение (105), записанное в виде

$$1 = \frac{k_0}{2} r + \frac{B}{r}, \quad (111)$$

имеет два действительных корня

$$r_{(1)} = r_b = \frac{1 - \sqrt{1 - 2k_0 B}}{k_0} = \frac{1}{k_0} \left( 1 - \frac{k_{10}}{k_{20}} \right), \quad (112)$$

$r_b$  см. на рис. 13,б,

$$r_{(2)} = \frac{1}{k_{20}} = R_{20} . \quad (113)$$

Геометрический смысл второго корня  $r_{(2)} = R_{20}$  иллюстрирует рис. 13,б. Положительный первый корень  $r_{(1)} = r_b$  свидетельствует о появлении «шейки» на профиле капли. Очевидно, что при  $z^{id} = z_b$  (см. рис. 13,б) кривизна  $k_{20} = 1/r_b$  положительна, а  $k_{10} = k_0 - k_{20}$  отрицательна при положительной средней кривизне  $k_0$ .

Соотношение, связывающее  $r_b$  и  $f_a$ , может быть получено на основании следующего рассмотрения (рис. 15,б). Поскольку предполагается, что капля находится в равновесии, результирующая всех действующих на нее сил равна нулю. Этими силами являются: внешняя отрывающая сила  $f_a$ ; сила межфазного натяжения, действующая по периметру «шейки» капли и равная  $-2\pi r_b \sigma_0$ ; сила гидростатического давления, равная  $\pi r_b^2 \Delta P = \pi r_b^2 \sigma_0 k_0$ . Приравняв их сумму нулю, получим

$$f_a - 2\pi r_b \sigma_0 + \pi r_b^2 \sigma_0 k_0 = 0 , \quad (114)$$

или с учетом соотношения (111)

$$f_a = 2\pi \sigma_0 \left[ r_b - \frac{1}{2} k_0 r_b^2 \right] = -2\pi \sigma_0 B . \quad (115)$$

Таким образом, и в случае отрыва капель параметр  $B$  оказывается пропорциональным действующей отрывающей силе  $f_a$ .

Более того, используя соглашение о знаке силы  $f_e$ , согласно которому  $f_e = f_p > 0$  и  $f_e = f_a < 0$ , уравнения (110) и (115) можно записать в виде<sup>4</sup>

$$f_e = -2\pi \sigma_0 B , \quad (116)$$

а уравнение (105) в виде<sup>4</sup>

$$\sin \phi^{id}(r) = \frac{k_0}{2} r - \frac{f_e}{2\pi \sigma_0} \frac{1}{r} . \quad (117)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что экстраполированный профиль жидкой пленки содержит информацию о действующей на каплю внешней силе  $f_e$  и ее знаке, причем, если  $B > 0$ , то на каплю действует отрывающая сила; если  $B < 0$ , – то сжимающая сила.

### 3. Различные аппроксимации идеализированного профиля жидкой пленки

Идеализированный профиль круглой жидкой пленки (профиль пленки в области объемного мениска) содержит информацию об удельной свободной энергии взаимодействия в плоскопараллельной области этой пленки. Поэтому измерение профиля таких пленок является одним из основных экспериментальных методов исследования энергетических свойств тонких жидких пленок.

Поскольку аналитическое выражение функции  $z^{id}(r)$  в общем случае содержит эллиптические интегралы второго рода, то на практике предпочитают пользоваться различными упрощениями идеализированного профиля.<sup>7, 28, 29</sup> Наибольшее распространение получили аппроксимирующие функции, предложенные Коларовым с соотр.<sup>7, 28</sup>

$$z^{id}(r) = ar^2 + b , \quad (118)$$

$$z^{id}(r) = ar^2 + b' \ln r + c , \quad (119)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $b'$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты. Эти коэффициенты определяют по измеренному профилю пленки в области объемного мениска. Контактные углы  $\theta_f$  и  $\theta_0$ , а также радиусы  $r_f$  и  $r_0$  круглых пленок (см. рис. 13) находят путем экстраполяции аппроксимирующих функций на перпендикулярную область пленки.

Следует отметить, что аппроксимирующие функции (118) и (119) получаются из точного решения системы дифференциальных уравнений (97) и (117) при следующих упрощениях:  $\text{tg} \phi^{id} \approx \sin \phi^{id}$  и  $f_e = 0$  для уравнения (118) и  $\text{tg} \phi^{id} \approx \sin \phi^{id}$  для уравнения (119). При достаточно больших значениях контактных углов обе аппроксимирующие функции практически совпадают с точной функцией. Однако для контактных углов, образуемых обычными черными пленками (common black films) или ньютоновскими черными пленками (Newtonian black films), принимающих значение  $\lesssim 1^\circ$  и  $1-5^\circ$  соответственно, использование аппроксимирующих функций вместо точных может привести к ошибочным оценкам контактных углов.

В частности, в работе<sup>30</sup> проведена оценка точности аппроксимации профиля жидкой пленки с краевым углом  $\sim 1^\circ$  с помощью функций (118) и (119). Показано, что функция (119) удовлетворительно описывает профиль таких пленок. В то же время использование параболы (118) приводит к значительным ошибкам в определении контактных углов. Найдено также,<sup>31</sup> что функция (119) пригодна для описания профилей пленок, которые не образуют контактных углов  $\theta_0$  и  $\theta_f$  (в последнем случае удельная свободная энергия взаимодействия в пленке положительна). В то же время использование параболы для описания профиля таких пленок приводит к появлению контактных углов, т.е. к ошибочному выводу о том, что удельная свободная энергия в таких пленках отрицательна.

### 4. Линзоподобное утолщение в равновесии с тонкой жидкой пленкой

Линзоподобное утолщение в центре круглой жидкой пленки (dimple) возникает при быстром приведении в контакт двух текучих (жидких или газообразных) капель в жидкой среде (рис. 16,а) или в области контакта между каплями и твердой поверхностью (рис. 16,б). Найдем уравнение профиля такой линзы в координатах, указанных на рис. 16,в.

Поскольку первая и вторая главные кривизны профиля линзы задаются соотношениями

$$k_1 = -\frac{d \sin \phi^{id}(r)}{dr} ; \quad k_2 = -\frac{\sin \phi^{id}(r)}{r} ,$$

фундаментальное уравнение равновесия (100) имеет вид<sup>18</sup>

$$\sigma_0 \frac{d \sin \phi^{id}(r)}{dr} + \sigma_0 \frac{\sin \phi^{id}(r)}{r} + \Delta P_\alpha = 0 , \quad (120)$$

где  $\Delta P_\alpha = P_\alpha - P_\beta$  является разностью гидростатических давлений в линзе и внешней среде (фазе  $\beta$ ).

Уравнение (97) примет вид

$$\frac{dz^{id}(r)}{dr} = -\text{tg} \phi^{id}(r) , \quad (121)$$

так как  $z^{id}(r)$  уменьшается с ростом  $r$ .

Интегрируя (120) по  $r$  от нуля до некоторого произвольного значения  $r$ , соответствующего объемной области мениска (или некоторой точке на идеализированном профиле, совпадающем с реальным профилем в области объемного мениска), получим

$$\sin \phi^{id}(r) = \frac{1}{2} k_0 r . \quad (122)$$

Данное выражение является уравнением окружности радиусом  $R = 1/2k_0$ , где  $k_0 = \Delta P_\alpha / \sigma_0$ . Экстраполируя этот профиль до пересечения с осью  $r$ , найдем контактный угол  $\theta_0$ , служащий для вычисления удельной свободной энергии взаимодействия в плоскопараллельной области пленки.

Описанный метод измерения контактного угла  $\theta_0$  известен как «метод плавающей линзы».<sup>32</sup> Он был использован в работе<sup>33</sup> для измерения удельной свободной энергии вза-

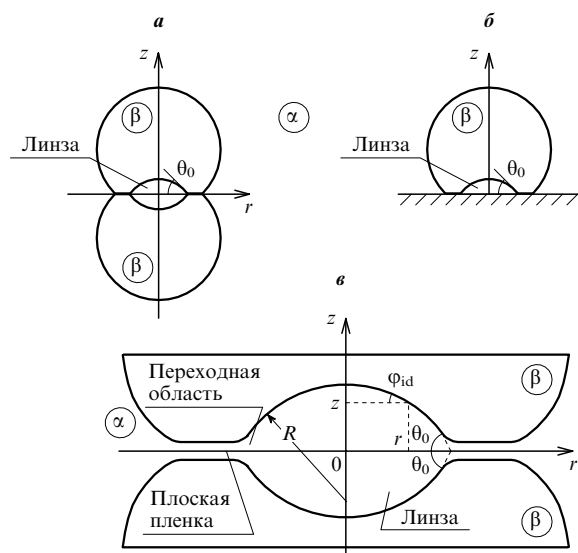


Рис. 16. Линзоподобное утолщение, возникающее в области контакта между двумя текучими каплями фазы β в жидкой фазе α (а) и в области контакта между текучей каплей и твердой поверхностью (б); геометрические параметры жидкой линзы в равновесии с жидкой пленкой (в)

имеет в ньютоновских черных углеводородных пленках (бислойных липидных мембранах), внутри которых образовывались микроскопические линзочки из углеводородной жидкости.

Напомним, что уравнения (120) и (121) пригодны для описания профиля жидкой капли, находящейся в контакте с твердой плоской поверхностью в условиях невесомости, когда можно пренебречь искажающим действием силы тяжести на профиль капли.

### 5. Вертикальные жидкие пленки в поле силы тяжести

Влияние силы тяжести на форму профиля жидких пленок рассмотрим на примере вертикальной жидкой пленки, которая может быть получена при вытягивании плоской пластины (например, пластинки Вильгельми) из жидкой фазы α в текучую (жидкую или газообразную) фазу β (рис. 17).<sup>34</sup>

Профиль пленки в области объемного мениска в этом случае описывается системой уравнений

$$\sigma_0 \frac{d \sin \varphi^{\text{id}}(x)}{dx} = \Delta P; \quad \frac{dz^{\text{id}}(x)}{dx} = \tan \varphi^{\text{id}}(x) \quad (123)$$

с граничными условиями  $x = 0$  и  $\varphi^{\text{id}}(x) = \pi/2$  при  $z \rightarrow \infty$ . Внутри жидкой пленки разность гидростатических давлений равна

$$\Delta P = P_\beta - P_\alpha = -\Delta \rho g x,$$

т.е.  $\Delta P$  перестает быть постоянной величиной, как это было до сих пор, и уравнение (123) с учетом выбранного направления оси  $x$  и принятого обозначения угла  $\varphi^{\text{id}}(x)$  примет вид

$$\frac{d \sin \varphi^{\text{id}}(x)}{dx} = -\frac{\Delta \rho g x}{\sigma_0}, \quad (124)$$

где  $\Delta \rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$ ,  $\rho_\alpha$  и  $\rho_\beta$  – плотности фаз α и β соответственно. Поскольку  $\varphi^{\text{id}}(0) = \pi/2$  при  $x = 0$ , то решением (124) является

$$\sin \varphi^{\text{id}}(x) = 1 - \frac{x^2}{a^2}, \quad (125)$$

где  $a = \sqrt{2\sigma_0/\Delta \rho g}$  – капиллярная постоянная.

Идеализированный профиль вертикальной жидкой пленки в поле силы тяжести найдем, решив уравнение (123) с граничными условиями  $\varphi^{\text{id}}(x) = 0$  и  $z^{\text{id}}(x) = z_0$  при  $x = x_0$ , где

$x_0 = a$ , при котором идеализированный профиль  $z^{\text{id}}(x)$  имеет минимум.

В зависимости от знака удельной свободной энергии взаимодействия в плоской части пленки идеализированный профиль проходит или внутри жидкой пленки, или вне ее, т.е. в фазе β. Подробно способ определения контактных углов в таких пленках освещен в работах<sup>18, 34</sup>.

## IV. Термодинамическое описание взаимодействующих межфазных поверхностей в переходной области жидкой пленки

Основной трудностью при построении термодинамики взаи-

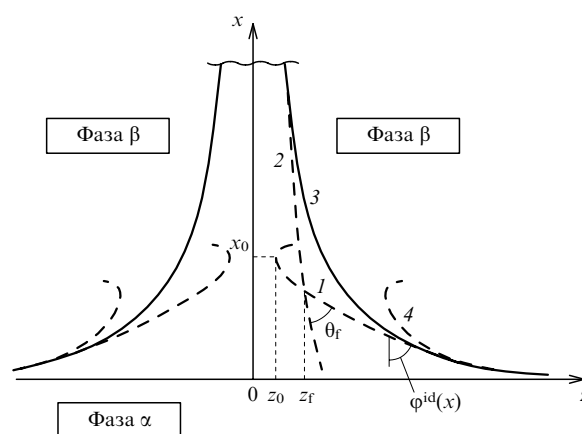


Рис. 17. Вертикальная пленка в поле силы тяжести.

1, 4 – экстраполированный профиль цилиндрической поверхности; 2 – экстраполированный профиль вертикальной пленки; 3 – реальные поверхности

модействующих межфазных поверхностей в переходной области жидких пленок является отсутствие общепризнанных представлений о расклинивающем давлении. Если в плоскопараллельной области жидкой пленки сдвиговые компоненты обобщенного тензора давления  $\hat{P}$  полагаются равными нулю, а натяжение  $\gamma$  определяется соотношением<sup>22</sup>

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} [P_\beta - P_T(z)] dz, \quad (126)$$

то в переходной области (в частности, в плоскости симметрии при  $z = 0$ ) компонента  $P_T$  тензора давления в зависимости от координаты  $r$  изменяется от некоторого отрицательного значения в центре круглой тонкой жидкой пленки при  $r = 0$  до положительного значения при  $r \rightarrow \infty$ , т.е. в области объемного мениска пленки. Использование натяжения  $\gamma$  при записи фундаментального термодинамического уравнения системы в переходной области пленки перестает быть удобным, во-первых, потому, что  $\gamma$  становится функцией координаты  $r$ , а во-вторых, потому, что в переходной области возникнут сдвиговые компоненты тензора давления [из-за градиента  $P_T(z, r)$ ], и соотношение (126) перестанет быть справедливым.

Таким образом возникает необходимость разработки других подходов к построению термодинамики переходной области жидких пленок.

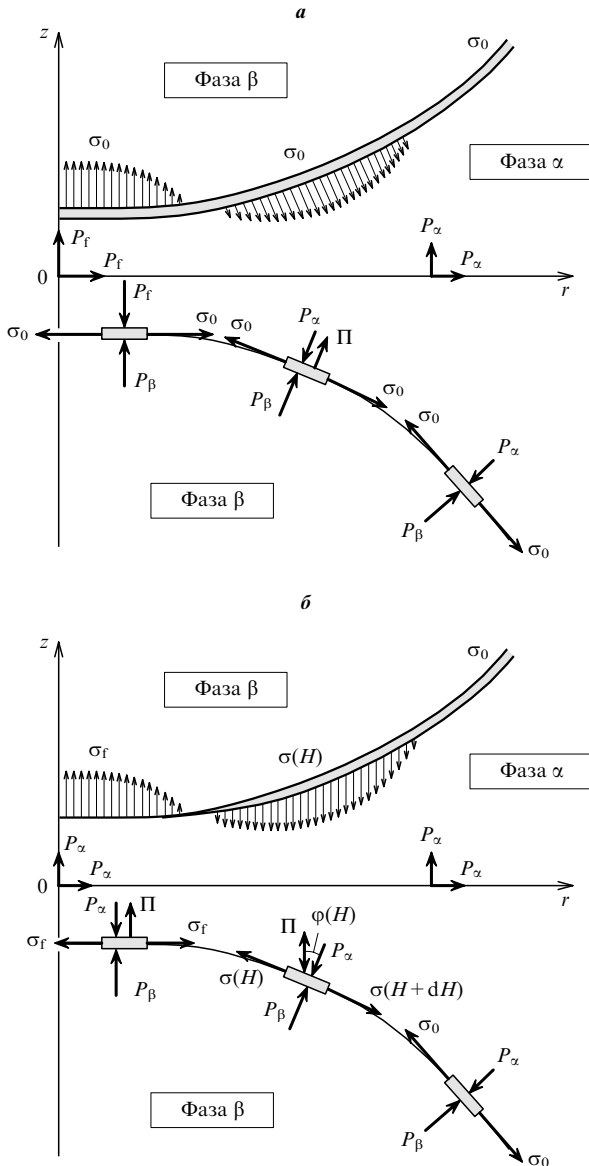
### 1. Различные определения расклинивающего давления

Анализ литературы по данной проблеме показывает, что существуют две точки зрения на физический смысл расклинивающего давления и механизм его действия в переходной области тонких жидких пленок.

**Расклинивающее давление как объемная сила.** Согласно этому представлению,<sup>35–37</sup> расклинивающее давление рассматривается как проявление сил «второго рода»,<sup>38</sup> возникающих в области взаимного перекрытия «поверхностных сил первого рода», т.е. двух межфазных поверхностей разрыва (по Гиббсу<sup>8</sup>). Расклинивающее давление  $\Pi$ , определяемое соотношением<sup>38</sup>

$$\Pi = P_N - P_\alpha = P_\beta - P_\alpha, \quad (127)$$

представляется как объемное давление, обладающее тензорными свойствами и существующее как бы независимо от разделяющих поверхностей пленки. Согласно такому представлению, действие расклинивающего давления направлено по нормали к этим поверхностям как в плоскопараллельной, так и в переходной области пленки<sup>37</sup> (рис. 18,а). Следствием такого представления является то, что разделяющие поверхности в пленке рассматриваются как не взаимодействующие между собой, поэтому межфазное натяжение считается постоянным во всей переходной области пленки и равным межфазному натяжению  $\sigma_0$  на границе объемных фаз.<sup>36,37</sup>



**Рис. 18.** Представление расклинивающего давления в жидкой пленке в виде тензора давления (а) и удельной силы взаимодействия между разделяющими поверхностями в пленке (б)

Разделяющие искривленные поверхности, характеризующиеся постоянным межфазным натяжением  $\sigma_0$ , названы Эриксоном и Тошевым «поверхностями натяжения» (surfaces of tension),<sup>37</sup> причем фундаментальное уравнение равновесия в переходной области пленки имеет вид<sup>35,37</sup>

$$\sigma_0 k(H) + \Pi(H) - \Delta P = 0, \quad (128)$$

где  $\Pi(H)$  – локальное значение расклинивающего давления, являющегося функцией толщины пленки  $H$ ;  $\Delta P = P_\beta - P_\alpha$  – разность гидростатических давлений в фазах β и α;  $k(H)$  – локальное значение кривизны поверхности пленки в переходной области.

В области объемного мениска (см. рис. 18,а)  $\Pi = 0$ , из (128) вытекает уравнение равновесия Лапласа  $\sigma_0 k_0 = \Delta P$ , где  $k_0$  – постоянная средняя кривизна свободной искривленной поверхности. В ряде своих работ<sup>35,39</sup> Эриксон и Тошев полагают «давление сравнения» (reference pressure) по Гиббсу в центре круглой пленки равным гидростатическому давлению в фазе β. Такое предположение формально приводит к возникновению в переходной области градиента гидростатического давления, поскольку в переходной области объемного мениска гидростатическое давление равно  $P_\alpha$ . Поэтому авторы в работе<sup>37</sup> ввели в рассмотрение некую дополнительную силу, уравнивающую градиент давления в переходной области. Это привело к усложнению (по-видимому, неоправданному) термодинамического описания данной области пленки и к возникновению некоторых противоречий. Например, постоянство межфазного натяжения  $\sigma_0$ , проистекающее из предположения о действии расклинивающего давления в направлении нормали к разделяющим поверхностям, находится в формальном противоречии с широко используемым (в том числе и авторами<sup>37,39,40</sup> при описании плоскопараллельных пленок) уравнением Гиббса – Дюгема<sup>22</sup>

$$\Pi(H) = -2 \frac{\partial \sigma}{\partial H} \Big|_{T, \mu_i, A}. \quad (129)$$

На это противоречие указано также в работе<sup>15</sup>.

**Расклинивающее давление как удельная сила взаимодействия между разделяющими поверхностями в пленке** рассматривается в работах<sup>1–4,41–43</sup>. В качестве фазы и давления сравнения (по Гиббсу) в пленке выбирают фазу α и давление  $P_\alpha$ , поэтому градиент давления в переходной области при таком рассмотрении не возникает (рис. 18,б). Важным допущением в этом подходе является то, что радиальная составляющая расклинивающего давления полагается равной нулю, это приводит к следующей форме фундаментального уравнения равновесия пленки в переходной области:<sup>1,31,44</sup>

$$\sigma(H)k(H) + \Pi(H)\cos\varphi(H) - \Delta P = 0, \quad (130)$$

где  $\sigma(H)$  – локальное значение межфазного натяжения в переходной области;  $\varphi(H)$  – локальный контактный угол реального профиля поверхности пленки.

Соотношение (130) можно рассматривать как условие механического равновесия разделяющей поверхности пленки в направлении нормали к этой поверхности в условиях существования градиента межфазного натяжения  $\sigma(H)$  в переходной области пленки. На рис. 18,б приведены схемы, иллюстрирующие механическое равновесие разделяющей поверхности в плоскопараллельной пленке в переходной области и в области объемного мениска, причем  $\sigma_f = \sigma(H_f)$  – межфазное натяжение в плоскопараллельной пленке толщиной  $H_f$ . Действительно, в направлении нормали к поверхности пленки в переходной области действует капиллярное давление  $\sigma(H)k(H)$ , гидростатические давления  $P_\alpha$  и  $P_\beta$ , а также проекция расклинивающего давления  $\Pi(H)\cos\varphi(H)$ , сумма которых в равновесии равна нулю [см. уравнение (130)].



Очевидно, что уравнение равновесия (130) переходит в уравнения (127) и (95), описывающие равновесие пленки в плоскопараллельной области и области объемного мениска соответственно.

Фундаментальное уравнение (130) описывает равновесие поверхности пленки в переходной области в направлении касательной к этой поверхности и допускает его механическую интерпретацию. Действительно, градиент межфазного натяжения  $d\sigma(H) = \sigma(H + dH) - \sigma(H)$  в направлении касательной к поверхности пленки уравновешивается силой  $-\Pi(H)\sin\varphi(H) \cdot dl$ , что можно записать в виде

$$d\sigma(H) = \sigma(H + dH) - \sigma(H) = -\Pi(H)\sin\varphi(H) \cdot dl.$$

Полученное уравнение совпадает с уравнением Гиббса–Дюгема (129), поскольку длина рассматриваемого элемента поверхности  $dl$  выражается через  $dH$  и  $\varphi(H)$  соотношением  $dH = 2\sin\varphi(H) \cdot dl$ .

## 2. Фундаментальное уравнение жидкой пленки в переходной области

В работе<sup>22</sup> показано, что фундаментальное уравнение системы, содержащей плоскопараллельную пленку, может быть представлено в виде

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - \Delta P dV_\beta - \Pi(H)AdH + + 2\sigma(H)dA. \quad (131)$$

Отметим, что форма записи уравнения (131) не зависит от субъективного выбора положения разделяющих поверхностей в пленке, т.е. от  $H$ , хотя  $\sigma(H)$ , а также  $V_\alpha$  и  $V_\beta$  зависят от локализации разделяющих поверхностей.

Фундаментальное уравнение системы, включающей две искривленные невзаимодействующие разделяющие поверхности минимального натяжения в области объемного мениска, может быть записано с использованием уравнения (90) и условия (93) в виде<sup>5</sup>

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - \Delta P dV_\beta + 2\sigma_0 dA, \quad (132)$$

где  $\sigma_0 \equiv \sigma_G^0$  [см. уравнение (94) и пояснения к нему].

В работах<sup>1–5, 18, 44</sup> в качестве фундаментального уравнения для переходной области жидкой пленки использовалось уравнение (131), причем положение разделяющих поверхностей выбрано таким образом, чтобы условие (94) выполнялось во всей переходной области. В этом случае уравнение (131) превращается в уравнение (132) в области объемного мениска. Поскольку положение разделяющих поверхностей в переходной области однозначно зафиксировано, следовательно, фундаментальное уравнение в плоскопараллельной области пленки должно быть записано в виде<sup>5</sup>

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - \Delta P dV_\beta - \Pi(H_f)AdH + 2\sigma_f dA, \quad (133)$$

в котором  $\sigma_f \equiv \sigma(H_f)$ , так как в качестве разделяющих поверхностей в плоскопараллельной пленке теперь выбраны поверхности минимального натяжения.

Минимизация функционала (131) при постоянных  $T$  и  $\mu_i$  по направлению нормали  $\vec{n}$  к поверхности пленки в переходной области приводит к выражению

$$\delta\Omega = -\Delta P \frac{\partial V_\beta}{\partial \vec{n}} \delta \vec{n} - \Pi(H)A \frac{\partial H}{\partial \vec{n}} \delta \vec{n} + 2\sigma(H) \frac{\partial A}{\partial \vec{n}} \delta \vec{n},$$

которое с учетом очевидных геометрических соотношений

$$\frac{A \partial H}{\partial \vec{n}} = -\cos\varphi(H) \left( \frac{\partial V_\beta}{\partial \vec{n}} \right); \quad \frac{2\partial A}{\partial \vec{n}} = k(H) \left( \frac{\partial V_\beta}{\partial \vec{n}} \right)$$

превращается в фундаментальное уравнение равновесия поверхности пленки в направлении нормали (130).<sup>1, 5, 18, 44</sup> При этом уравнение Гиббса–Дюгема (129) определяет равновесие элемента поверхности пленки в направлении касательной к поверхности.

Фундаментальное уравнение для взаимодействующих искривленных разделяющих поверхностей минимального натяжения в переходной области пленки может быть получено из уравнения (131) путем вычитания из него «объемной» части, соответствующей макроскопическим фазам  $\alpha$  и  $\beta$ .<sup>5, 18</sup>

$$d\tilde{\Omega}_s = -\tilde{S}_s dT - \sum_i \tilde{N}_{is} d\mu_i - \Pi(H)AdH + 2\sigma(H)dA, \quad (134)$$

где знаком «тильда» обозначены избытки (по Гиббсу) соответствующих величин.

В области объемного мениска уравнение (134) принимает вид

$$d\tilde{\Omega}_s = -\tilde{S}_s dT - \sum_i \tilde{N}_{is} d\mu_i + 2\sigma_0 dA, \quad (135)$$

а фундаментальное уравнение для взаимодействующих поверхностей минимального натяжения в плоскопараллельной пленке

$$d\tilde{\Omega}_s = -\tilde{S}_s dT - \sum_i \tilde{N}_{is} d\mu_i - \Pi(H_f)AdH + 2\sigma_f(H)dA. \quad (136)$$

## 3. Форма профиля жидкой пленки в переходной области

Форма реального профиля  $H(r) = 2z(r)$  симметричной круглой жидкой пленки (см. рис. 1) однозначно описывается системой уравнений (129), (130) и

$$\frac{dH(r)}{dr} = 2\operatorname{tg}\varphi(H). \quad (137)$$

В области объемного мениска реальный профиль  $H(r)$  совпадает с идеализированным профилем  $H^{\text{id}}(r) = 2z^{\text{id}}(r)$ , который достаточно точно определяется экспериментально.<sup>7</sup> В качестве граничного условия может быть выбрано положение точки  $(r_1, z_1)$ , одинаковое для реального и идеализированного профилей в области объемного мениска, в котором они имеют одинаковый контактный угол  $\varphi_1$  (см. рис. 13).

В случае цилиндрических пленок, имеющих только один главный радиус кривизны, интегрирование фундаментального уравнения равновесия пленки (130) по толщине реального профиля от некоторого значения  $H$  в переходной области до значения  $H_1$  в области объемного мениска приводит к инварианту, не зависящему от толщины профиля.<sup>1, 5, 6, 18</sup>

$$2\sigma(H)\cos\varphi(H) + \Delta PH(r) = 2\sigma_0\cos\varphi_1 + \Delta PH_1 = \text{const}. \quad (138)$$

Инвариант (138) аналогичен (99), полученному для невзаимодействующих цилиндрических поверхностей. Поскольку правые части обоих инвариантов равны между собой, будут равны и левые части. В результате получается новый универсальный инвариант<sup>1, 5</sup>

$$2\sigma(H)\cos\varphi(H) + \Delta PH(r) = 2\sigma_0\cos\varphi^{\text{id}}(H) + \Delta PH^{\text{id}}(r), \quad (139)$$

устанавливающий взаимосвязь между параметрами, характеризующими реальный  $H(r)$  и идеализированный  $H^{\text{id}}(r)$  профили пленки.

Из универсального инварианта (139) получают известные и широко используемые в термодинамике тонких жидких пленок соотношения, которые обычно обосновываются механическими моделями жидких пленок, например,<sup>46, 47</sup>

$$\sigma_f = \sigma_0\cos\theta_f \quad (140)$$

или (см.<sup>48</sup> и рис. 13)

$$\sigma_f = \sigma_0 \cos \theta_0 - \frac{1}{2} \Delta P H_f. \quad (141)$$

Проиллюстрируем это утверждение несколькими примерами.<sup>1, 5, 6, 18</sup>

Подставим в левую часть универсального инварианта (139) значения, отвечающие реальному профилю  $H(r)$ :  $H = H_f$ ,  $\phi(H_f) = 0$  и  $\sigma(H_f) = \sigma_f$ , а в правую часть соответствующие значения для идеализированного профиля  $H^{id}(r)$ :  $H^{id} = H_f$  и  $\phi^{id}(H_f) = \theta_f$ . В результате получим выражение

$$2\sigma_f + \Delta P H_f = 2\sigma_0 \cos \theta_f + \Delta P H_f,$$

из которого следует соотношение (140).

Если же в правую часть универсального инварианта (139) подставить значение  $H^{id} = 0$  и  $\phi^{id}(0) = \theta_0$ , то получим выражение

$$2\sigma_f + \Delta P H_f = 2\sigma_0 \cos \theta_0, \quad (142)$$

из которого вытекает (141). Учитывая, что  $\gamma$  связано с межфазным натяжением  $\sigma_f$  в пленке толщиной  $H_f$  соотношением<sup>22</sup>

$$\gamma = 2\sigma_f + \Delta P H_f, \quad (143)$$

из уравнения (142) получим известную зависимость<sup>48</sup>

$$\gamma = 2\sigma_0 \cos \theta_0. \quad (144)$$

Используя вытекающее из уравнения Гиббса–Дюгема (129) выражение, связывающее удельную свободную энергию взаимодействия (большой термодинамический потенциал) в плоскопараллельной пленке с межфазными натяжениями<sup>34, 41, 45</sup>

$$2\sigma_f - 2\sigma_0 = \Delta\Omega(H_f) = \int_{H_f}^{\infty} \Pi(H) dH, \quad (145)$$

получим из уравнений (140), (142) часто используемые соотношения<sup>46, 47</sup>

$$\Delta\Omega(H_f) = 2\sigma_0(\cos \theta_f - 1) \quad (146)$$

или (см.<sup>48</sup>)

$$\Delta\Omega(H_f) = 2\sigma_0(\cos \theta_0 - 1) - \Delta P H_f. \quad (147)$$

В работах<sup>1, 5, 43</sup> обращается внимание на различие между контактными углами  $\theta_f$  и  $\theta_0$  и на необходимость учитывать это различие при использовании соотношений (146), (147) во избежание грубых ошибок при оценке удельной свободной энергии взаимодействия в пленке при малых контактных углах и относительно больших значениях толщин жидких пленок.

Покажем теперь, каким образом из универсального инварианта (139) могут быть получены уравнения равновесия пленок с объемным мениском в случае, когда контактный угол  $\theta_0$  не образуется. Например, обычные черные пленки (common black films), которые также известны как  $\alpha$ -пленки, образуются между каплями, в которых капиллярное давление  $P_c = \Delta P = P_\beta - P_\alpha$  меньше, чем высота  $\Pi_2$  коагуляционного барьера у изотермы расклинивающего давления. Профиль такой пленки (кривая 1 на рис. 19,а) характеризуется относительно большой толщиной  $H_f^c$  центральной плоскопараллельной части, причем идеализированный профиль  $H^{id}(r)$ , как правило, не образует контактного угла  $\theta_0$ .

Если  $\Delta\Omega(H_f) < 0$ , т.е. согласно (145), площадь заштрихованной отрицательной области  $A^-$  (рис. 19,б) будет больше площади положительной области  $A^+$  (например, при достаточно большой концентрации электролита в водной дисперсионной среде, когда высота коагуляционного барьера достаточно понижена), то идеализированный профиль  $H^{id}(r)$  образует контактный угол  $\theta_f$  и имеет минимум  $H_0 = 2z_0$ , который меньше толщины пленки  $H_f^c = 2z_f^c$  (см.

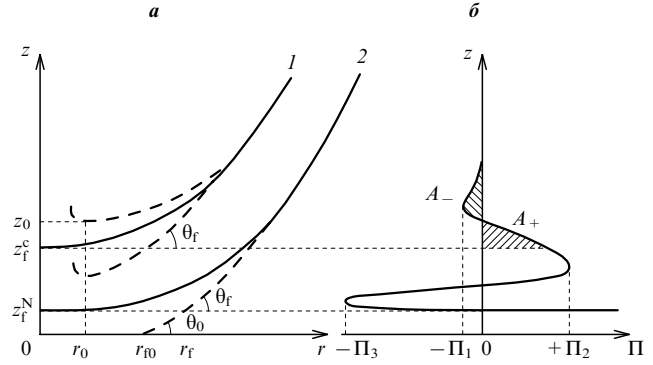


Рис. 19. Возникновение обычных и ньютоновских черных жидких пленок.

а – профили обычной (1) и ньютоновской (2) черных пленок; б – профиль изотермы расклинивающего давления

рис. 19,а). Если же  $A^+ > A^-$ , то  $\Delta\Omega(H_f) > 0$ , и идеализированный профиль  $H^{id}(r)$  пройдет выше реального профиля пленки  $H(r)$ , причем  $H_0 > H_f^c$ .

Подставляя в правую часть универсального инварианта (139) значения  $H^{id} = H_0$  и  $\phi^{id} = 0$ , отвечающие минимуму на кривой  $H^{id}(r)$ , получим соотношение<sup>18</sup>

$$2\sigma_f + \Delta P H_f = 2\sigma_0 + \Delta P H_0, \quad (148)$$

из которого вытекают новые соотношения

$$\gamma = 2\sigma_0 + \Delta P H_0, \quad (149)$$

$$\Delta\Omega(H_f) = \Delta P(H_0 - H_f). \quad (150)$$

При этом, если  $H_0 < H_f$ , то  $\Delta\Omega(H_f) < 0$ . Соотношение (150) в случае  $\Delta\Omega(H_f) > 0$  было получено авторами работ<sup>45, 49, 50</sup> для пленок с цилиндрическим профилем на основании принципа детального равновесия пленок, разработанного Дерягиным.<sup>51</sup>

Ньютоновские черные пленки, известные также под названием  $\beta$ -пленок, образуются из  $\alpha$ -пленок при снижении высоты  $\Pi_2$  коагуляционного барьера (например, при увеличении концентрации электролита), или при увеличении капиллярного давления  $P_c$  до уровня, превышающего высоту коагуляционного барьера  $\Pi_2$  (например, при снижении радиусов жидких капель, между которыми образуется жидкая пленка)<sup>52</sup> (см. рис. 19,а, кривая 2).

Соотношения (140), (144), (148) и (149) допускают наглядную механическую интерпретацию (рис. 20), которая различается в зависимости от выбора типа термодинамической модели, служащей для описания тонких жидких пленок.

Если в качестве такой модели выбрана модель, основанная на представлении о двух взаимодействующих разделяющих поверхностях в жидкой пленке,<sup>53, 54</sup> то используют схемы равновесия, представленные на рис. 20,б–г. На рис. 20,б изображено равновесие пленки с мениском, отвечающее уравнению (140). Когда контактный угол  $\theta_0$  не образуется, а  $H_0 < H_f$ , уравнение (148) соответствует схеме, представленной на рис. 20,в. При этом  $\Delta\Omega(H_f) < 0$ . Если  $\Delta\Omega(H_f) > 0$ , то  $H_0 > H_f$ , и уравнению (148) соответствует схема, представленная на рис. 20,г.

Если в качестве термодинамической модели выбрана мембранная модель пленки,<sup>55, 56</sup> то при отрицательных значениях  $\Delta\Omega(H_f)$ , когда контактный угол  $\theta_0$  образуется, удобно пользоваться механической моделью, представленной на рис. 20,д, отвечающей уравнению (144). Если же контактный угол  $\theta_0$  не образуется, то можно использовать механическую модель, изображенную на рис. 20,е, соответствующую уравнению (149). При этом  $\Delta\Omega(H_f)$  может иметь как отрицательные, так и положительные значения.

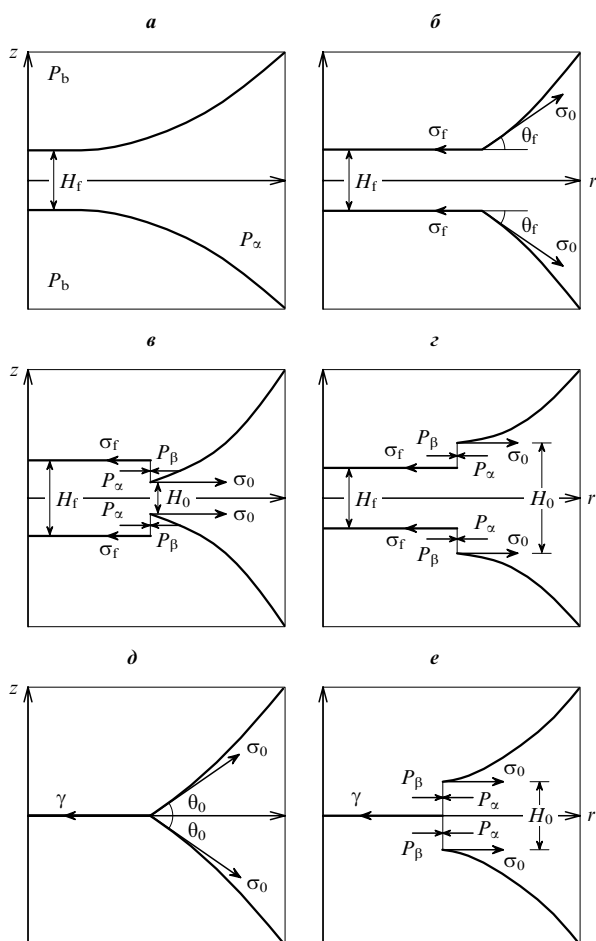


Рис. 20. Равновесие жидкой пленки с объемным мениском (а) в рамках термодинамической модели, основанной на представлении о двух разделяющих поверхностях (б–з), и в рамках мембранной модели пленки (д, е)

**Универсальный инвариант для круглых жидких пленок**, может быть получен интегрированием фундаментального уравнения равновесия (130) по толщине реального профиля [аналогично тому, как это было сделано для пленок с цилиндрическим профилем при выводе соотношения (138)] и комбинированием полученного выражения с соотношением (101)

$$2\sigma(H)\cos\varphi(H) + \Delta PH(r) + \int_H^{H_1} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH = 2\sigma_0\cos\varphi^{\text{id}}(H) + \Delta PH^{\text{id}}(r) + \int_{H^{\text{id}}}^{H_1} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}}. \quad (151)$$

Покажем, каким образом из универсального инварианта (151) для круглых пленок могут быть получены точные аналитические выражения для линейного натяжения,<sup>6</sup> которые позволяют провести его численную оценку.<sup>1,2,5</sup>

Аналогично тому, как это было сделано в случае пленок с цилиндрическим профилем при выводе соотношений (140) и (146), подставим в левую часть инварианта (151) значения  $H = H_f$ ,  $\varphi = 0$  и  $\sigma = \sigma_f$ , а в правую часть значения  $H^{\text{id}} = H_f$  и  $\varphi^{\text{id}} = \theta_f$ , что отвечает случаю  $\Delta\Omega(H_f) < 0$ . В результате получим соотношение

$$2\sigma_f + \Delta PH_f + \int_{H_f}^{H_1} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH = 2\sigma_0\cos\theta_f + \Delta PH_f + \int_{H_f}^{H_1} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}},$$

которое обычно записывают в виде<sup>41</sup>

$$2\sigma_f + \frac{\tau}{r_f} = 2\sigma_0\cos\theta_f, \quad (152)$$

или

$$\Delta\Omega(H_f) + \frac{\tau}{r_f} = 2\sigma_0(\cos\theta_f - 1), \quad (153)$$

где

$$\tau = r_f \left[ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH - \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}} \right] \quad (154)$$

является линейным натяжением в модели пленки, основанной на представлении о двух разделяющих поверхностях. Уравнение (154) – точное аналитическое выражение для линейного натяжения  $\tau$ , было получено в работах<sup>1,18,44</sup> оно отличается от приближенных выражений, найденных в работах<sup>36,41</sup>. Подробное изложение теории линейного натяжения и обзор известных результатов по измерению линейного натяжения даны в работах<sup>5,6</sup>.

Покажем теперь, каким образом может быть получено выражение для линейного натяжения в мембранной модели пленки.<sup>48,57</sup> С этой целью подставим в правую часть универсального инварианта для круглой жидкой пленки (151) значения  $H^{\text{id}} = 0$  и  $\varphi^{\text{id}} = \theta_0$  (предполагается, что контактный угол  $\theta_0$  образуется). В результате имеем

$$2\sigma_f + \frac{\kappa}{r_{f0}} = 2\sigma_0\cos\theta_0 - \Delta PH_f, \quad (155)$$

или

$$\gamma + \frac{\kappa}{r_{f0}} = 2\sigma_0\cos\theta_0, \quad (156)$$

или

$$\Delta\Omega(H_f) + \frac{\kappa}{r_{f0}} = 2\sigma_0(\cos\theta_0 - 1) - \Delta PH_f, \quad (157)$$

где

$$\kappa = r_{f0} \left[ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH - \int_0^{\infty} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}} \right] \quad (158)$$

является линейным натяжением в мембранной модели жидкой пленки.<sup>6</sup>

Отметим, что уравнения равновесия для круглых пленок (152), (156) отличаются от аналогичных уравнений для цилиндрических пленок (140), (144) наличием в левых частях членов  $\tau/r_f$  и  $\kappa/r_{f0}$ , которые можно интерпретировать как «двумерные» капиллярные давления, связанные с изгибом контактной линии, по аналогии с капиллярным давлением  $2\sigma_0/R$  (в случае сферы радиусом  $R$ ), возникающим как следствие изгиба разделяющей поверхности.

Уравнения (154), (158) показывают связь между двумя типами линейного натяжения в различных термодинамических моделях жидких пленок.<sup>1,6</sup>

$$\frac{\kappa}{r_{f0}} = \frac{\tau}{r_f} - \int_0^{H_f} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}}.$$

Приведем также выражения, описывающие равновесие круглых пленок с мениском, аналогичные (148)–(150) для цилиндрических пленок<sup>1,18</sup> (см. рис. 19,а):

$$2\sigma_f + \Delta PH_f + \int_{H_f}^{H_1} \frac{\sigma(H) \sin \varphi(H)}{r} dH =$$

$$= 2\sigma_0 + \Delta PH_0 + \int_{H_0}^{H_1} \frac{\sigma_0 \sin \varphi^{id}(H)}{r} dH^{id}, \quad (159)$$

$$\gamma + \frac{\tau_B}{r_0} = 2\sigma_0 + \Delta PH_0, \quad (160)$$

$$\Delta \Omega(H_f) + \frac{\tau_B}{r_0} = \Delta P(H_0 - H_f), \quad (161)$$

где

$$\tau_B = r_0 \left[ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H) \sin \varphi(H)}{r} dH - \int_{H_0}^{\infty} \frac{\sigma_0 \sin \varphi^{id}(H)}{r} dH^{id} \right] \quad (162)$$

является линейным натяжением.<sup>1, 18, 44</sup>

**Профиль линзоподобного утолщения, находящегося в равновесии с жидкой пленкой.** В переходной области между линзоподобным утолщением и плоскопараллельной жидкой пленкой (см. рис. 16) значение первой главной кривизны меняет знак с отрицательного на положительный, в то время как вторая главная кривизна остается все время отрицательной

$$k_1 = -\frac{d \sin \varphi(H)}{dr} \text{ и } k_2 = -\frac{\sin \varphi(H)}{r}.$$

Отрицательная средняя кривизна поверхности в переходной области ( $k = k_1 + k_2$ ) внутри жидкой линзы уменьшается по абсолютному значению до нуля при увеличении  $r$ , затем становится положительной и снова уменьшается до нуля при переходе в практически плоскопараллельную область жидкой пленки, окружающей линзу.

Характерной особенностью системы линза – жидкая пленка является ее принципиальная неравновесность, обусловленная тем, что химические потенциалы компонентов  $\mu_i$  внутри линзы превышают соответствующие значения  $\mu_i$  в фазе  $\alpha$ . В частности, гидростатическое давление  $P_d$  внутри линзы больше, чем давление  $P_\alpha$  в фазе  $\alpha$ , поэтому вещество из линзы будет стремиться перейти в фазу  $\alpha$  по механизму течения или в результате объемной или поверхностной диффузии. Эта тенденция будет усиливаться по мере того, как размер линзы будет уменьшаться, а давление (химические потенциалы компонентов) внутри линзы расти.

Если скорость гидродинамических или диффузионных процессов невелика, то систему можно считать квазиравновесной. Для описания энергетики и механического равновесия такой системы применяют методы равновесной термодинамики.

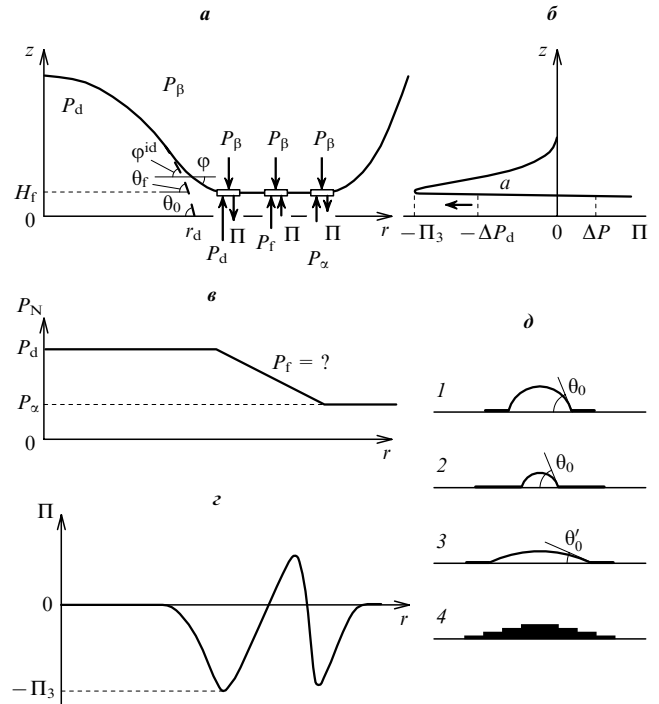
Основной трудностью термодинамического описания системы линза – жидкая пленка является невозможность однозначного определения (в рамках представления о двух разделяющих поверхностях в пленке) референтной системы (в частности, референтного давления по Гиббсу) в самой пленке, так как формально в ней существует градиент давления из-за очевидного неравенства  $P_d > P_\alpha$ . Этот градиент возрастает по мере вытекания жидкости из линзы.

Аналогичные трудности возникают при мембранном подходе к описанию пленки, поскольку натяжение  $\gamma$  становится функцией координаты  $r$  из-за градиента давления в пленке в направлении оси  $r$  (см. рис. 16,б).

Один из возможных подходов к термодинамическому описанию переходной области пленки на границе с линзой заключается в следующем.<sup>18</sup>

Реальный профиль пленки  $z(r)$ , включая профиль самой линзы (рис. 21,а), описывается наряду с уравнением Гиббса – Дюгема также системой уравнений

$$\frac{dz(r)}{dr} = -\operatorname{tg} \varphi(H), \quad (163)$$



**Рис. 21.** Равновесие линзы и жидкой пленки.

а – профиль переходной области жидкой пленки и линзы; б – профиль изотермы расклинивающего давления; в – зависимость нормальной компоненты  $P_N$  референтного давления в системе линза – жидкая пленка от радиуса  $r$ ; г – распределение расклинивающего давления в системе линза – жидкая пленка; д – эволюция формы жидкой капли на твердой подложке во времени

$$\sigma(H) \frac{d \sin \varphi(H)}{dr} + \sigma(H) \frac{\sin \varphi(H)}{r} +$$

$$+ \Pi(H) \cos \varphi(H) + \Delta P_f(r) = 0, \quad (164)$$

где  $\Delta P_f(r) = P_f(r) - P_\beta$ ,  $P_f(r)$  – референтное давление в области пленки. Вид функции  $P_f(r)$  заранее не известен, хотя очевидно, что  $P_f(r) = P_d$  при  $r < r_d$  ( $r_d$  – радиус линзы) и  $P_f(r) = P_\alpha$  в объеме фазы  $\alpha$ . Качественный вид функции  $P_f(r)$  представлен на рис. 21,в. Знак вопроса в записи  $P_f(r) = ?$  указывает на неоднозначность выбора формы этой функции в области пленки.

Несмотря на указанную неоднозначность выбора референтного давления в пленке, можно утверждать, что пленка будет практически плоскопараллельной из-за малой сжимаемости жидкости. Это позволяет записать уравнение равновесия (164) в области пленки в виде

$$\Pi(H) + \Delta P_f(r) \simeq 0. \quad (165)$$

Значит в переходной области линзы, где  $P_f \simeq P_d$  (см. рис. 21,в), расклинивающее давление отрицательно, так как

$$\Pi + P_d - P_\beta = 0 \quad \text{и} \quad P_d > P_\beta$$

(см. рис. 21,а). Напомним, что отрицательный знак расклинивающего давления соответствует взаимному притяжению разделяющих поверхностей в пленке.

По мере удаления от переходной области пленки по направлению оси  $r$  расклинивающее давление становится положительным (рис. 21,г) в результате уменьшения референтного давления  $P_f$ , обусловленного отталкиванием разделяющих поверхностей в пленке. Говоря о знаке расклинивающего давления, не следует забывать о том, что в рамках представления о двух разделяющих поверхностях в

пленке расклинивающее давление определяется как избыток удельной силы взаимодействия между поверхностями по сравнению с действием референтного давления, выбор которого условен. Поэтому условными являются величина и знак расклинивающего давления. Например, в случае выбора в качестве референтного давления внутри пленки  $P_d$  расклинивающее давление внутри пленки повсюду было бы отрицательным.

Полагаем, что указанный на рис. 21,б выбор референтного давления является оптимальным. В этом случае расклинивающее давление  $\Pi$  еще раз сменит знак и станет отрицательным при увеличении  $r$  в переходной области между пленкой и фазой  $\alpha$  (см. рис. 21,а) при указанном на рис. 21,б выборе формы изотермы расклинивающего давления из-за действия сил капиллярного давления (см. рис. 18,б).

Используя описанную выше процедуру получения универсального инварианта профиля пленки к системе линза – жидкая пленка, найдем<sup>18</sup>

$$2\sigma(H)\cos\varphi(H) + \int_H^{H_1} \Delta P_f(r) dH - \int_H^{H_1} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH = \\ = 2\sigma_0\cos\varphi^{\text{id}}(H) + \Delta P_d[H_1 - H^{\text{id}}(r)] - \\ - \int_{H^{\text{id}}}^{H_1} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}}, \quad (166)$$

где  $H_1$  – толщина профиля в области объемной фазы линзы.

Подставив в левую часть инварианта (166) значения параметров, отвечающих реальному профилю пленки ( $H = H_f$ ,  $\varphi = 0$  и  $\sigma = \sigma_f$ ), а в правую часть – значения параметров, отвечающих идеализированному профилю ( $H^{\text{id}} = 0$ ,  $r = r_d$  и  $\varphi^{\text{id}} = \theta_0$ ), получим следующее уравнение равновесия

$$2\sigma_f + \int_{H_f}^{H_1} \Delta P_f(r) dH - \frac{\kappa}{r_d} = 2\sigma_0\cos\theta_0 + \Delta P_d H_1, \quad (167)$$

где  $\kappa$  – линейное натяжение, определенное соотношением

$$\kappa = r_d \left[ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH - \int_0^{\infty} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}} \right]. \quad (168)$$

Если же в правую часть (166) подставить значения  $H^{\text{id}} = H_f$ ,  $r \approx r_d$  и  $\varphi^{\text{id}} = \theta_f$ , то получим

$$2\sigma_f + \int_{H_f}^{H_1} \Delta P_f(r) dH - \frac{\tau}{r_d} = 2\sigma_0\cos\theta_f + \Delta P_d(H_1 - H_f), \quad (169)$$

где линейное натяжение  $\tau$  задается соотношением<sup>18</sup>

$$\tau = r_d \left[ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H)\sin\varphi(H)}{r} dH - \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma_0\sin\varphi^{\text{id}}(H)}{r} dH^{\text{id}} \right]. \quad (170)$$

Полученные уравнения равновесия (167) и (168) могут быть упрощены, если  $dP_f(r)/dr \ll 1$ . При этом референтное давление  $P_f$  в переходной области пленки может считаться постоянным и равным  $P_d$ , что позволяет записать уравнение равновесия в виде<sup>18,33</sup>

$$2\sigma_f - \frac{\kappa}{r_d} = 2\sigma_0\cos\theta_0 + \Delta P_d H_f \quad (171)$$

или

$$2\sigma_f - \frac{\tau}{r_d} = 2\sigma_0\cos\theta_f. \quad (172)$$

При замене пленки на мембрану нулевой толщины и использовании определения натяжения пленки  $\gamma$  (143), уравнение (171) примет вид

$$\gamma - \frac{\kappa}{r_d} = 2\sigma_0\cos\theta_0. \quad (173)$$

Применительно к случаю равновесия текучей (жидкой или газообразной) капли в контакте с твердой подложкой (см. рис. 16,б) соотношения (171)–(173) записываются следующим образом:<sup>6,36,58</sup>

$$\sigma_f - \frac{\kappa}{r_d} = \sigma_0\cos\theta_0 + \Delta P_d H_f, \quad (174)$$

$$\sigma_f - \frac{\tau}{r_d} = \sigma_0\cos\theta_f, \quad (175)$$

$$\gamma - \frac{\kappa}{r_d} = \sigma_0\cos\theta_0. \quad (176)$$

В работах<sup>59,60</sup> соотношение (176) использовано для определения линейного натяжения  $\kappa$  по экспериментальной зависимости контактного угла  $\theta_0$  от радиуса капли  $r_d$  на твердой или жидкой подложках. Обычно в такого рода измерениях допускается,<sup>6</sup> что натяжение пленки  $\gamma$  остается постоянным при изменении размера капли или линзы, и уравнение (176) представляется в виде<sup>59,60</sup>

$$\cos\theta_0 = \cos\theta_0(\infty) - \frac{\kappa}{\sigma_0 r_d}, \quad (177)$$

где  $\theta_0(\infty)$  – постоянное значение контактного угла, соответствующее условию  $r_d \rightarrow \infty$ .

Напомним, что линейное натяжение  $\kappa$  считается положительным, если контактная (разделяющая, по Гиббсу) линия обладает избытком положительной свободной энергии, т.е. стремится сократить свою длину.<sup>6</sup> В частности, положительные значения линейного натяжения  $\kappa$ , найденные в работах<sup>59,60</sup>, отвечают увеличению контактного угла при уменьшении размера капли. В связи с этим в работах<sup>6,18</sup> было обращено внимание на то, что зависимость контактного угла  $\theta_0$  от радиуса  $r_d$  каплей может быть связана вовсе не с линейным натяжением, а с изменением натяжения пленки  $\gamma$ . В этом случае вместо соотношения (177) следует пользоваться более общим соотношением

$$\cos\theta_0 = \cos\theta_0(\infty) - \frac{\kappa}{\sigma_0 r_d} + \Delta\gamma(r_d), \quad (178)$$

где  $\Delta\gamma(r_d) = \gamma(r_d) - \gamma(\infty)$ , и учитывать зависимость  $\gamma(r_d)$ , которая заранее не известна.

Отметим, что согласно обобщенной теории линейного натяжения<sup>2,3,5,18</sup>  $\kappa$  может принимать только отрицательные значения для систем, характеризующихся конечным значением контактного угла. Численные оценки линейного натяжения в зависимости от физико-химических параметров (формы профиля изотермы расклинивающего давления, величины контактного угла, капиллярного давления, размера пленок) обобщены в обзоре.<sup>6</sup>

Ниже обсуждаются причины и характер изменения натяжения пленки  $\gamma$  в системе линза – пленка (или капля – твердая подложка).<sup>18</sup> Возможная эволюция системы жидкая капля – твердая подложка при уменьшении радиуса  $r_d$  капли иллюстрируется рис. 21,д. Условием существования конечного контактного угла  $\theta_0$  является неравенство

$$P_3 > \Delta P_d = P_\alpha - P_\beta, \quad (179)$$

где  $P_3$  – глубина ближнего коагуляционного минимума изотермы расклинивающего давления  $\Pi(H)$ , представленной на рис. 21,б. Фигуративная точка  $a$  на изотерме  $\Pi(H)$  отвечает состоянию 1 системы на рис. 21,д. При уменьшении размера капли (состояние 2) давление  $P_d$  в капле увеличивается, и фигуративная точка на изотерме  $\Pi(H)$  смещается влево по направлению стрелки. При этом контактный угол  $\theta_0$  остается конечным, но изменяется по величине под действием линейного натяжения, а также изменения натяжения пленки  $\gamma$ .

Если допустить, что толщина жидкого слоя  $H_f$  при смещении фигуративной точки  $a$  влево не меняется, то можно считать межфазное натяжение  $\sigma_f$  постоянным [см. уравнение (145)], что приведет к уменьшению натяжения пленки  $\gamma = 2\sigma_f - \Delta P_d H_f$  при уменьшении радиуса  $r_d$  капли.

При уменьшении размера капли до критического  $r_d^*$ , при котором капиллярное давление ( $2\sigma_0/R = 2\sigma_0 \sin \theta_0 / r_d^*$ ) достигает значения  $\Pi_3$ , т.е.

$$r_d^* = \frac{2\sigma_0 \sin \theta_0}{\Pi_3}, \quad (180)$$

существование конечного контактного угла  $\theta_0$  невозможно, и капля скачкообразно переходит в новое состояние 3 (рис. 21,б) с меньшим контактным углом  $\theta'_0$  (если изотерма  $\Pi(H)$  имеет дальний коагуляционный минимум  $\Pi_1$ , см. рис. 19,б). При этом новое состояние будет устойчивым, если радиус капли будет больше критического, определяемого соотношением (180), в которое вместо  $\Pi_3$  следует подставить новое значение  $\Pi_1$ .

Если минимум  $\Pi_1$  отсутствует, или размер капли меньше критического, должно произойти растекание капли поверх предыдущего жидкого слоя, которое иногда сопровождается образованием нескольких слоев молекулярных размеров<sup>61–63</sup> (состояние 4 на рис. 21,б).

Обсуждая равновесие системы линза–жидкая пленка, нельзя оставить без внимания возможность самопроизвольного образования линзоподобных утолщений внутри первоначально плоскопараллельных пленок, сопровождающегося их утоньшением. Это возможно при локальном уменьшении межфазного натяжения  $\sigma_0$ , например, в процессе массопереноса молекул ПАВ через межфазную поверхность из пленки в граничащую фазу.<sup>64</sup>

Самопроизвольное утоньшение плоскопараллельных жидких пленок, стабилизированных ПАВ, при их концентрации выше ККМ, часто происходит по механизму стратификации, т.е. последовательного послойного утоньшения до все более тонких слоев.<sup>65–67</sup> Механизм этого явления до конца не ясен.<sup>67</sup>

#### 4. Взаимодействие между межфазными поверхностями в микроскопических жидких пленках

Особенностью микроскопических жидких пленок (МЖП), возникающих в области контактов между каплями эмульсии и пузырьками пены, является то, что их плоскопараллельная область весьма мала или практически отсутствует, т.е. они целиком состоят из переходной области, характеризующейся сложным профилем  $H(r)$  (рис. 22,а). Это обстоятельство чрезвычайно усложняет их термодинамическое описание, поскольку для определения параметров, характеризующих взаимодействие текучих частиц в жидкой среде, необходимо располагать информацией о профиле пленки, включая переходную область.

В частности, такая информация необходима для вычисления большого термодинамического потенциала  $\Omega$  системы, включающей объемы фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , а также жидкой пленки (при постоянных  $T$  и  $\mu$ )<sup>5, 6, 14, 18</sup>

$$\Omega = -P_\alpha V_\alpha - P_\beta V_\beta + \int \sigma dA, \quad (181)$$

где интегрирование проводится по межфазной поверхности (разделяющей поверхности по Гиббсу) с учетом зависимости межфазного натяжения  $\sigma$  от положения поверхности.

Для упрощения термодинамического описания таких систем их заменяют на идеализированные (референтные, или системы сравнения), в которых, например, вместо реальной микроскопической жидкой пленки используют круглую мембрану нулевой толщины<sup>55, 56</sup> (мембранный подход,

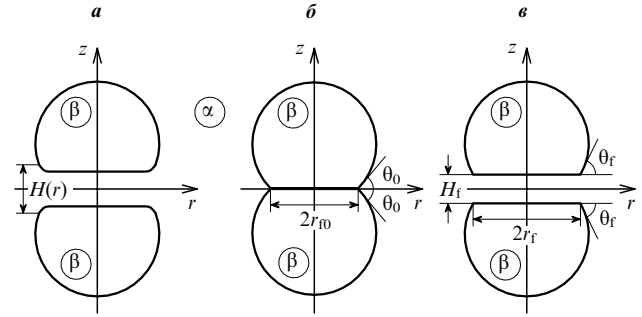


Рис. 22. Представление микроскопической жидкой пленки (а) в рамках мембранной модели (б) и модели, основанной на представлении о двух разделяющих поверхностях в пленке (в)

рис. 22,б), или круглую плоскопараллельную пленку<sup>12, 13</sup> толщиной  $H_f$  (подход, основанный на представлении о двух разделяющих поверхностях в пленке, рис. 22,в). При этом избытки термодинамических величин относят к разделяющим (контактным) линиям. Таким образом, возникает представление о линейных избытках термодинамических величин, например, о линейном натяжении, являющемся избытком большого термодинамического потенциала, отнесенного к единице длины контактной линии.

В случае мембранного подхода выражение для большого термодинамического потенциала идеализированной системы имеет вид<sup>5, 6, 14, 18</sup>

$$\Omega^{id} = -P_\alpha V_\alpha^{id} - P_\beta V_\beta^{id} + \sigma_0 A^{id} + \pi r_0^2 \gamma + 2\pi r_0^2 \kappa, \quad (182)$$

где  $\kappa$  – линейное натяжение пленки (мембраны), а индекс  $id$  означает, что соответствующие величины относятся к идеализированной системе, изображенной на рис. 22,б (в частности,  $A^{id}$  является суммарной площадью поверхности двух капель, имеющих суммарный объем  $V^{id}$ , за вычетом двух площадей мембраны  $\pi r_0^2$ ). Межфазное натяжение этой поверхности условно принято равным  $\sigma_0$  даже в переходной области, поскольку предположено, что взаимодействие между поверхностями капель отсутствует (в соответствии с идеей метода). Исходя из условия энергетической эквивалентности реальной и идеализированной систем, т.е.  $\Omega = \Omega^{id}$ , можно дать определение линейного натяжения  $\kappa$  и вычислить его. Такие вычисления выполнены в работах<sup>5, 6, 18</sup>.

При описании взаимодействия между каплями на основе представления о двух разделяющих поверхностях в пленке большой термодинамический потенциал идеализированной системы  $\Omega^{id}$  представляют<sup>5, 6, 18</sup> в виде (рис. 22,в)

$$\Omega^{id} = -P_\alpha V_\alpha^{id} - P_\beta V_\beta^{id} + \sigma_0 A^{id} + 2\pi r_f^2 \sigma_f + 2\pi r_f \tau, \quad (183)$$

где  $\tau$  – линейное натяжение, а значения  $V_\alpha^{id}$ ,  $V_\beta^{id}$  и  $A^{id}$  отличаются от соответствующих величин в уравнении (182), относящихся к мембранной модели пленки. Вычисления  $\tau$  с учетом условия  $\Omega = \Omega^{id}$  представлены в работах<sup>5, 6, 18</sup>.

Если контактные углы  $\theta_0$  и  $\theta_f$  не образуются, можно пользоваться идеализированными моделями (см. рис. 20,д), относящимися соответственно к мембранной модели и представлению о двух разделяющих поверхностях в пленке. Выражения для больших термодинамических потенциалов, соответствующих этим моделям, представлены ниже:

$$\Omega^{id} = -P_\alpha V_\alpha^{id} - P_\beta V_\beta^{id} + \sigma_0 A^{id} + \pi r_0^2 \gamma + 2\pi r_0 \kappa_B, \quad (184)$$

$$\Omega^{id} = -P_\alpha V_\alpha^{id} - P_\beta V_\beta^{id} + \sigma_0 A^{id} + 2\pi r_0^2 \sigma_f + 2\pi r_0 \tau_B. \quad (185)$$

Вычисления линейного натяжения  $\tau_B$  проведены в работах.<sup>5, 6</sup>

## 5. Контактные взаимодействия в эмульсиях и пенах

**Теория адгезии твердых частиц.** Взаимосвязь между силой адгезии, действующей между твердыми недеформируемыми частицами в жидких средах и параметрами, характеризующими межфазное взаимодействие в микроскопических жидких пленках была установлена Брэдли<sup>68</sup> и Дерягиным<sup>69</sup> в разработанной ими термодинамической теории твердых частиц. Предложенное ими соотношение

$$f_a^* = \pi R \Delta F_a = \pi R \Delta \Omega(H_f), \quad (186)$$

связывающее силу адгезии  $f_a^*$  твердых недеформируемых частиц с радиусом  $R$  и удельную свободную энергию адгезии  $\Delta F_a$  [  $\Delta F_a$  равна удельному большому термодинамическому потенциалу взаимодействия  $\Delta \Omega(H_f)$  в жидкой пленке толщиной  $H_f$  при постоянных  $T$  и  $\mu_i$ ; при расчетах  $\Delta \Omega(H_f)$  по формуле (145)  $H_f$  полагается равной  $\sim 0.2 \div 0.5$  нм (см.<sup>70,71</sup>), что отвечает близкому коагуляционному минимуму на изотерме  $\Pi(H)$ ].

Соотношение (186) позволяет оценить влияние физико-химических факторов (рН и ионной силы раствора, заряда на поверхности и др.) на силу адгезии между частицами, поскольку влияние этих факторов на  $\Delta \Omega(H_f)$  можно оценить на основании теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека<sup>72,73</sup> или современных теорий стерической стабилизации дисперсий.<sup>74–76</sup>

Влияние деформируемости твердых частиц на силу адгезии между ними учтено в теории Джонсона–Кендалла–Робертса,<sup>77</sup> согласно которой (в наших обозначениях)

$$f_a^* = 0.75 \pi R \Delta \Omega(H_f). \quad (187)$$

В теории Муллера–Ющенко–Дерягина<sup>78</sup> было получено соотношение

$$f_a^* = \nu \pi R \Delta \Omega(H_f), \quad (188)$$

в котором параметр  $\nu$  принимает значения в интервале  $0.75–1$  в зависимости от размера частиц, упругих свойств частиц, толщины пленки и постоянной Гамакера, характеризующей энергию молекулярного притяжения между поверхностями.

**Теория адгезии текучих частиц** разработана в исследованиях<sup>4,18</sup> и получила дальнейшее развитие в статьях.<sup>5,6,79</sup> Предложенное соотношение

$$f_a^* = \nu_a \pi R \Delta \Omega(H_f) \quad (189)$$

по форме совпадает с соотношением предыдущих теорий, однако параметр  $\nu_a$ , принимающий значения  $0.5 \leq \nu_a \leq 1.0$  более доступен для проведения численных оценок. Например, для изотермы расклинивающего давления  $\Pi(H)$ , характеризующейся только одним коагуляционным минимумом (рис. 23) параметр  $\nu_a$  выражается следующим образом:<sup>5</sup>

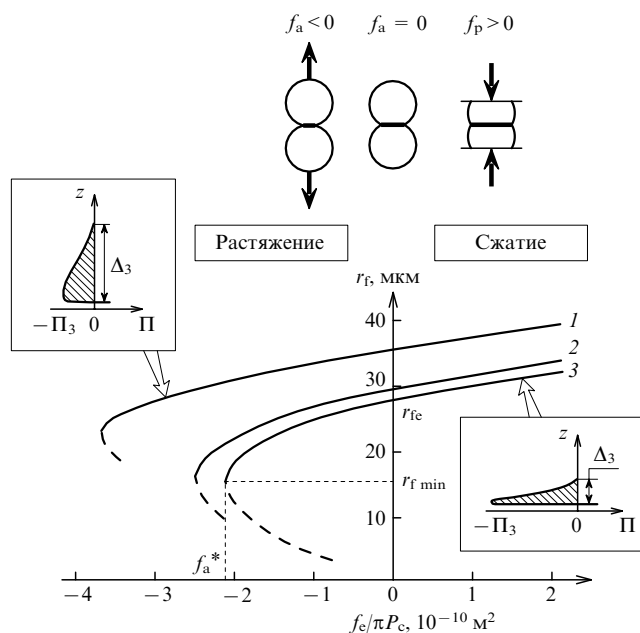
$$\nu_a \approx \frac{1 + 0.5\alpha_a}{1 + \alpha_a} \quad (190)$$

где

$$\alpha_a = \frac{|\Delta \Omega(H_f)|}{\Delta_3 \sigma_0 k_0} = \frac{\Pi_3}{\sigma_0 k_0} = \frac{\Pi_3}{P_c}, \quad (191)$$

$\Delta_3$  – эффективная ширина ближнего коагуляционного минимума,  $P_c$  – капиллярное давление. Если частицы находятся в дальнем коагуляционном минимуме, в соотношении (191) следует заменить  $\Pi_3$  на  $\Pi_1$  (см. рис. 20,б).

Параметр  $\alpha_a$  характеризует деформируемость частиц (чем он меньше, тем более текучая частица по своим свойствам приближается к недеформируемым твердым частицам при отрыве). Например, при  $\Pi_3 \ll P_c$  имеет место  $\alpha_a \approx 0$ , и следовательно,  $\nu_a \approx 1$ , что соответствует теории адгезии Брэдли–Дерягина. Если  $\Pi_3 \gg P_c$ , то получаем  $\alpha_a \gg 1$ , и тогда  $\nu_a \approx 0.5$ , а из соотношения (189) имеем



**Рис. 23.** Зависимость радиуса пленки от приведенной внешней силы, приложенной к текучей частице радиусом 1 мм ( $\sigma_0 = 30$  мДж·м<sup>-2</sup>;  $\Delta \Omega(H_f) = -60 \cdot 10^{-17}$  Дж·м<sup>-2</sup>) при различных эффективных значениях параметра  $\Delta_3$ , нм: 1 – 10; 2 –  $10^2$ ; 3 –  $10^3$ ;  $r_{f \min}$  – минимальный устойчивый радиус пленки в момент отрыва частицы;  $r_{fe}$  – равновесный радиус жидкой пленки при  $f_e = 0$

$$f_a^* = 0.5 \pi R \Delta \Omega(H_f).$$

В работе<sup>4</sup> методом численного моделирования контактных взаимодействий между двумя одинаковыми жидкими частицами были получены зависимости радиуса жидкой пленки  $r_f$  между частицами от внешней силы  $f_e$ . Для этого численно решались системы дифференциальных уравнений (97), (117), (129), (130) и (137) при фиксированных  $\sigma_0$ ,  $P_c$ , а также параметрах, характеризующих форму изотермы расклинивающего давления  $\Pi(H)$ , и переменной внешней силе  $f_e$  (сжимающей  $f_e = f_p > 0$  и отрывающей  $f_e = f_a < 0$  частицу). Результаты одной из серий таких вычислений представлены на рис. 23 в качестве иллюстрации разработанного метода.<sup>2,4</sup>

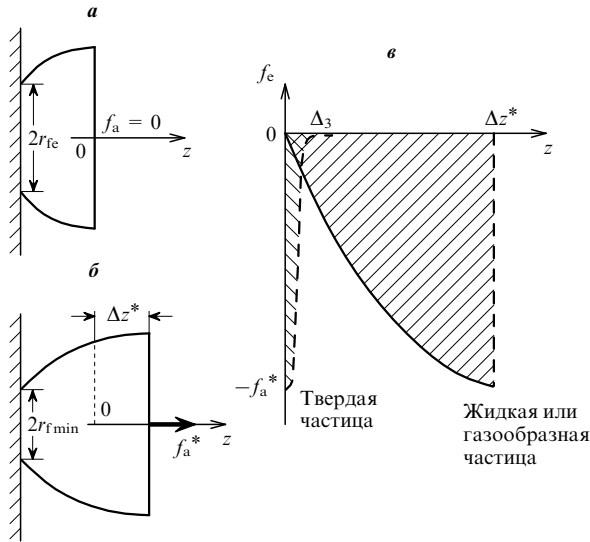
Обратим внимание на то, что форма изотермы  $\Pi(H)$  (ширина коагуляционного минимума  $\Delta_3$ ) при одинаковой свободной энергии взаимодействия  $\Delta \Omega(H_f)$  сильно влияет на силу адгезии  $f_a^*$  в случае текучих частиц, и практически не влияет на нее в случае твердых частиц.

**Работа отрыва текучих частиц.** Наиболее сильно зависит от формы изотермы расклинивающего давления работа отрыва текучих частиц  $W_a^f$ , которая может превышать в  $10^3$  и более раз работу отрыва твердых недеформируемых частиц  $W_a^s$  при условии равенства  $\Delta \Omega(H_f)$  и других параметров. Работу  $W_a^f$  можно оценить соотношением (рис. 24,а)

$$W_a^f = \int_0^\infty f_e(H) dz \approx \frac{1}{2} f_a^* \Delta z^*, \quad (192)$$

где  $\Delta z^*$  – перемещение отрывающей силы с помощью момента нарушения адгезионного контакта между частицами. Соответствующая работа  $W_a^s$  задается соотношением

$$W_a^s = \int_0^\infty f_e(H) dz \approx \frac{1}{2} f_a^* \Delta_3. \quad (193)$$



**Рис. 24.** Схема, иллюстрирующая расчет работы отрыва текучей частицы. Форма частицы при  $f_c = 0$  (а) и в момент отрыва при  $f_a^*$  (б), зависимость внешней силы  $f_c$  от перемещения  $z$  в случае отрыва твердой и жидкой частиц (в)

Очевидно, чем больше деформируемость частицы, т.е. чем больше параметр  $\alpha_a$ , тем больше перемещение  $\Delta z^*$  (рис. 24,б) превосходит радиус действия молекулярных сил притяжения  $\Delta_3$ , и тем больше  $W_a^f$  по сравнению с  $W_a^s$  при практически одинаковой силе адгезии  $f_a^*$ . В частности, показано,<sup>4, 5, 79</sup> что

$$W_a^f \approx W_a^s \left( 1 + \frac{\alpha_a}{2} \right). \quad (194)$$

Соотношение (194) было положено в основу вывода критерия агрегативной устойчивости (устойчивости к коагуляции) эмульсий,<sup>5, 18</sup> который в случае изотермы расклинивающего давления с одним коагуляционным минимумом имеет вид

$$v_a \frac{R\Delta\Omega^2(H_f)}{\Pi_3} \cdot \left( 1 + \frac{\alpha_a}{2} \right) \leq B, \quad (195)$$

где  $B$  – параметр порядка  $10k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Если эмульсия устойчива к коагуляции, то соотношение (195) является также термодинамическим критерием самопроизвольного диспергирования осадка такой эмульсии.

В случае  $\alpha_a = \Pi_3/P_c \rightarrow 0$  жидкие капли эмульсии можно считать недеформируемыми, тогда (195) превращается в термодинамический критерий агрегативной устойчивости зольей<sup>80, 81</sup> (в наших обозначениях)

$$\frac{R\Delta\Omega^2(H_f)}{\Pi_3} \leq B. \quad (196)$$

Для эмульсий с низким значением межфазного натяжения  $\sigma_0$  при  $\alpha_a \gg 1$  из (195) получаем соответствующий критерий агрегативной устойчивости и самопроизвольного диспергирования таких эмульсий<sup>5, 79</sup>

$$\frac{R^2\Delta\Omega^2(H_f)}{\sigma_0} \leq B. \quad (197)$$

Соотношение (197) показывает, если изотерма  $\Pi(H)$  имеет один коагуляционный минимум, тенденция эмульсий к коагуляции возрастает при уменьшении  $\sigma_0$ , а способность к самопроизвольному диспергированию осадков таких эмульсий снижается. Полученный критерий (197) отличается от критерия самопроизвольного эмульгирования Ли и

Тадроса<sup>82</sup> (в наших обозначениях)

$$\pi R^2 \sigma_0 \leq B, \quad (198)$$

который описывает самопроизвольное образование эмульсий из макроскопической фазы и предсказывает возрастание способности к эмульгированию при снижении  $\sigma_0$ .

**Влияние коагуляционного барьера на адгезию текучих частиц.** Если изотерма расклинивающего давления  $\Pi(H)$  имеет коагуляционный барьер высотой  $\Pi_2$  (см. рис. 20,б), то для его преодоления к текучей частице необходимо приложить критическую сжимающую силу  $f_p^*$  (при отсутствии или пренебрежимо малом дальнем коагуляционном минимуме  $\Pi_1$ )<sup>3, 5, 79, 83</sup>

$$f_p^* = v_p \pi R \Delta\Omega(H_f^c), \quad (199)$$

где  $\Delta\Omega(H_f^c)$  – удельная свободная энергия взаимодействия при толщине, отвечающей переходу от обычной черной к ньютоновской черной пленке или коалесценции,  $v_p = \Pi_2/P_c$  – параметр, характеризующий деформируемость частицы при сжатии.

$$v_p \approx \frac{1}{1 - \alpha_p} \quad \text{при } P_c > \Pi_2, \quad (200)$$

$$v_p = +\infty \quad \text{при } P_c \leq \Pi_2.$$

Очевидно, если межфазное натяжение  $\sigma_0$  настолько мало, что капиллярное давление  $P_c$  меньше  $\Pi_2$ , то коагуляционный барьер делает невозможным переход от  $\alpha$ - к  $\beta$ -пленкам (см. рис. 20,а). При постоянных  $\sigma_0$  критическая сила  $f_p^*$  будет возрастать с увеличением радиуса частиц  $R$ . При  $P_c > \Pi_2$  образуются  $\beta$ -пленки, сила адгезии  $f_a^*$  для них пропорциональна  $\Delta\Omega(H_f^N)$  (см. рис. 20,а). Если же  $P_c < \Pi_2$ , образуются  $\alpha$ -пленки, сила адгезии  $f_a^*$  пропорциональна  $\Delta\Omega(H_f^c)$ , т.е. в  $\sim 10^2 \div 10^3$  меньше, чем для  $\beta$ -пленок. При фазовых переходах, например, при плавлении твердых частиц, можно ожидать, что сила адгезии существенно уменьшится, если для жидких частиц будет выполняться условие  $P_c < \Pi_2$  (следует учесть, что при поджиге твердых частиц всегда образуются  $\beta$ -пленки).

Указанные особенности контактных взаимодействий жидких частиц эмульсий, а также этих частиц и твердых субстратов играют существенную роль в различных технологических (микрокапсулировании, транспортировании, фильтрации эмульсий и пр.), а также в биологических процессах.<sup>27, 84–87</sup>

Возможности теории адгезии текучих частиц иллюстрирует рис. 25,а. На нем представлены зависимости критической силы  $f_p^*$  от радиуса  $R$ , вычисленные по уравнению (199) при различных высотах коагуляционного барьера  $\Pi_2$  изотермы расклинивающего давления. Для сравнения приведены зависимости силы тяжести частиц в жидкости от  $R$ .<sup>3</sup> В случае течения полидисперсной эмульсии в условиях седиментации жидких капель на осевшие на дно капли будут действовать стоксова сила трения и их вес – результирующая силы тяжести и выталкивающей силы (рис. 25,б).

В общем случае графики зависимостей критической силы и веса от радиуса частиц пересекаются в двух точках, соответствующих  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$ . В области  $R < R_{\min}$ , вес частицы недостаточен, чтобы преодолеть коагуляционный барьер  $\Pi_2$ , такие частицы образуют  $\alpha$ -пленки с твердой поверхностью. Они будут уноситься потоком из-за весьма малой величины  $f_a^*$ .

Аналогичный эффект будет наблюдаться, когда  $R > R_{\max}$ , т.е. при  $P_c < \Pi_2$ .

Если же выполняется условие  $R_{\min} < R < R_{\max}$ , то вес частиц будет достаточен для преодоления коагуляционного барьера, и капли образуют с поверхностью тонкие  $\beta$ -пленки. При этом сила адгезии может оказаться достаточной, чтобы удержать такие капли на поверхности в потоке жидкости.



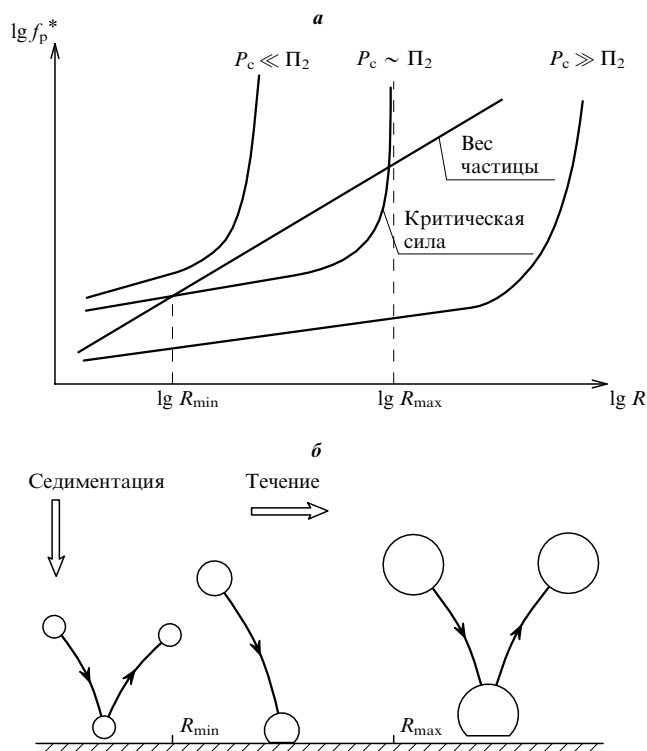


Рис. 25. Схема, иллюстрирующая влияние радиуса жидкой частицы на ее адгезию к твердой поверхности.

*a* – зависимость веса жидкой частицы и критической силы прорыва  $\alpha$ -пленки при различных соотношениях между капиллярным давлением и высотой коагуляционного барьера изотермы расклинивающего давления; *b* – схема, иллюстрирующая селективную гетерокоагуляцию капель эмульсии к твердой поверхности при седиментации и течении

Таким образом, может быть реализована селективная гетерокоагуляция текучих частиц на твердой поверхности: адсорбированными оказываются частицы с размером, заключенным в узком интервале радиусов.<sup>3</sup> При этом интервал радиусов, отвечающих гетерокоагуляции, может изменяться при варьировании физико-химических параметров системы. Например, если увеличить высоту коагуляционного барьера (уменьшив концентрацию электролита в растворе), кривая  $f_p^*(R)$  может пройти выше графика силы тяжести частиц, (рис. 25, *a*) и  $\beta$ -пленки не будут образовываться ни при каких значениях радиусов частиц. Если увеличить концентрацию электролита, т.е. снизить высоту коагуляционного барьера, то для интервала изменения радиусов частиц кривая  $f_p^*(R)$  пройдет ниже графика веса частиц, и будут образовываться только  $\beta$ -пленки.

Экспериментально радиусы  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  для системы, в которой пузырьки газа контактируют с межфазной границей газ–водный раствор ПАВ, определены в работе<sup>88</sup>. В статье<sup>3</sup> по экспериментально найденным значениям  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  определены параметры, характеризующие коагуляционный барьер ( $P_2$  и  $\Delta_2$ ) изотермы расклинивающего давления.

Выражение для работы  $W_p^s$ , затраченной на преодоление коагуляционного барьера в случае контакта твердых частиц, может быть представлено в виде<sup>18, 83</sup>

$$W_p^s \simeq \pi R \frac{\Delta \Omega^2 (H_f^s)}{P_2} (1 + \beta), \quad (201)$$

где  $\beta = P_2/P_3$ . При этом соответствующая работа для жидких частиц имеет вид<sup>5, 18, 83</sup>

$$W_p^f \simeq W_p^s \frac{1 + \alpha_p}{1 - \alpha_p} \quad \text{при } P_c > P_2. \quad (202)$$

Значение этой работы стремится к бесконечности в случае  $P_c \leq P_2$ .

Если твердая частица преодолела коагуляционный барьер, и при этом на его преодоление была затрачена работа  $W_p^s$ , то для отрыва частицы, т.е. преодоления коагуляционного барьера в обратном направлении, необходимо затратить работу<sup>79</sup>

$$W_a^s \simeq \pi R \frac{\Delta \Omega^2 (H_f^N)}{P_1}, \quad (203)$$

где

$$\Delta \Omega (H_f^N) \simeq P_3 \Delta_3 (\alpha - 1) \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{P_2 \Delta_2}{P_3 \Delta_3}.$$

Выражение для соответствующей работы, относящейся к жидкой частице, имеет вид

$$W_a^f \simeq W_a^s (1 + \alpha_p + \alpha_a), \quad (204)$$

где  $\alpha_p = P_2/P_c$  и  $\alpha_a = P_3/P_c$ .

В заключение приведем выражения для критерия агрегативной устойчивости эмульсий в случае необратимой коагуляции частиц (при условии  $W_a^f \gg k_B T$ )<sup>83</sup>

$$W_p^s \frac{1 + \alpha_p}{1 - \alpha_p} > B \quad (205)$$

и критерия самопроизвольного диспергирования осадков эмульсий<sup>83</sup>

$$W_a^s (1 + \alpha_p + \alpha_a) < B. \quad (206)$$

В работах<sup>18, 79, 83–87</sup> обсуждаются влияние межфазного натяжения  $\sigma_0$  на агрегативную устойчивость эмульсий и их способность к самопроизвольному диспергированию с учетом критериев (195), (196), (197), (205) и (206). В частности, показано, если в случае изотермы расклинивающего давления без коагуляционного барьера снижение межфазного натяжения приводит к снижению агрегативной устойчивости эмульсии, то при наличии коагуляционного барьера достаточной высоты эффект межфазного натяжения на устойчивость эмульсии будет прямо противоположным. В связи с этим при описании устойчивости эмульсий и сравнении результатов различных исследований влияния  $\sigma_0$  на устойчивость эмульсий необходимо обращать внимание на концентрацию электролитов и других факторов, влияющих на высоту коагуляционного барьера.

## V. Заключение

Проведенный анализ работ по термодинамике искривленных свободных межфазных поверхностей в области объемного мениска жидких пленок выявил различные подходы к определению межфазного натяжения таких поверхностей.<sup>8, 19, 21</sup> Показано, что возможны альтернативные способы определения межфазного натяжения искривленных поверхностей, которые приводят к более удобным для практических приложений фундаментальным уравнениям равновесия (Гиббса–Кельвина) объектов субмикроскопических размеров.

Разработанная термодинамика взаимодействующих искривленных межфазных поверхностей (термодинамика переходной области жидкой пленки)<sup>1–6, 18</sup> является самосогласованной и замкнутой системой понятий и уравнений, связывающих расклинивающее давление с другими термодинамическими параметрами и функциями. Она обобщает термодинамику свободных искривленных межфазных поверхностей и термодинамику взаимодействующих межфазных поверхностей в плоскопараллельных жидких пленках и переходит в них в соответствующих областях определения.

Полученные инварианты профилей жидких пленок позволяют найти все известные уравнения равновесия жидких

пленок с объемным мениском как в рамках мембранного подхода, так и в рамках подхода, основанного на представлении о двух разделяющих поверхностях в жидкой пленке. Эти инварианты служат также для написания точных аналитических выражений для линейного натяжения.<sup>3, 5, 6</sup>

Разработанная Бабаком теория адгезии жидких частиц<sup>1, 4, 18</sup> устанавливает взаимосвязь силы адгезии и параметров, характеризующих изотерму расклинивающего давления в жидкой пленке. Полученное соотношение, связывающее силу адгезии с удельной свободной энергией адгезии, отличается от соответствующего выражения в теории Джонсона–Кендалла–Робертса.<sup>77</sup> Данная теория обычно цитируется в связи с описанием адгезии твердых эластичных частиц, включает теорию Брэдли–Дерягина<sup>68, 69</sup> как предельный случай, относящийся к жидким частицам с очень большим капиллярным давлением.

Полученный в работах<sup>18, 79, 83</sup> критерий агрегативной устойчивости эмульсий позволяет объяснить влияние межфазного натяжения, а также формы профиля изотермы расклинивающего давления на устойчивость эмульсий к коагуляции. В частности, показано, что снижение  $\sigma_0$  может как улучшать, так и ухудшать агрегативную устойчивость эмульсий в зависимости от того, существует или отсутствует коагуляционный барьер у изотермы  $\Pi(H)$ . Столь сильное различие в поведении эмульсий по сравнению с золями в одинаковых физико-химических условиях связано с тем, что в процессе взаимодействия между жидкими каплями в эмульсиях работа, связанная с деформированием поверхности частиц, может в  $\sim 10^3$  раз превышать работу сил расклинивающего давления.<sup>1, 4</sup>

## Литература

- V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **25**, 1 (1987)
- V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **25**, 25 (1987)
- V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **28**, 123 (1987)
- V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **25**, 205 (1987)
- В.Г.Бабак. В кн. *Вопросы термодинамики гетерогенных процессов и теории поверхностных явлений*. Изд-во Петербургского ун-та, С.-Петербург, 1992. С.82
- В.Г.Бабак. *Успехи химии*, **61**, 1777 (1992)
- T.Kolarov, A.Scheludko, D.Exerova. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2864 (1968)
- J.W.Gibbs. *The collected works of J. Willard Gibbs. V.1.*, Dover Publication, New York, 1971
- F.P.Buff. In *Handbuch der Physik. V.10*. Springer, Berlin, 1960. P.281
- S.Ono, S.Kondo. In *Handbuch der Physik. V.10*. Springer, Berlin, 1960. P.134
- А.И.Русанов. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Химия, Ленинград, 1967
- A.I.Russanov. *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*. Akadem. Verlag, Berlin, 1978
- А.И.Русанов. В кн. *Современная теория капиллярности*. Химия, Ленинград, 1980. С.13
- J.S.Rowlinson, B.Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Univ. Press, Oxford, 1982
- I.B.Ivanov, P.A.Kralchevsky. In *Thin Liquid Films. Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, New York, Basel, 1988. P.49
- V.S.Markin, M.M.Kozlov, S.L.Leikin. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **84**, 1149 (1988)
- V.S.Markin, M.M.Kozlov. *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 553 (1990)
- В.Г.Бабак. *Физикохимия микроскопических жидких пленок, стабилизированных полимерами. Ч.1. Термодинамика контактных взаимодействий в жидких средах*. Изд-во Урал. ун-та, Свердловск, 1988
- L.Boruvka, A.W.Neumann. *J. Chem. Phys.*, **66**, 5464 (1977)
- J.S.Rowlinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**, 77 (1983)
- L.Boruvka, Y.Rutenberg, A.W.Neumann. *Langmuir*, **1**, 10 (1985)
- В.Г.Бабак. *Успехи химии*, **62**, 14 (1993)
- А.И.Русанов. *Термодинамика поверхностных явлений*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1960
- F.C.Goodrich. *Surface and Colloid Sci. V.1*. (Ed. E.Matijevic), Wiley, New York, 1969
- J.C.Melrose. *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 53 (1968)
- S.Kondo. *J. Chem. Phys.*, **25**, 662 (1956)
- В.Г.Бабак. В кн. *Физикохимия микроскопических жидких пленок, стабилизированных полимерами. Ч.2. Моделирование контактных взаимодействий в полимерсодержащих дисперсных системах*. Изд-во Урал. ун-та, Свердловск, 1988. С.168
- T.Kolarov, Z.M.Zorin. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 1292 (1979)
- Z.M.Zorin, D.Platikanov, T.Kolarov. *Colloids Surf.*, **22**, 147 (1987)
- Б.Г.Бабак, В.А.Бабайцев. *Химия и хим. технология*, **29**, 64 (1986)
- V.G.Babak, R.A.Monisova. *J. Disp. Sci. Technol.*, **6**, 539 (1985)
- D.A.Haydon, J.L.Taylor. *Nature*, **217**, 739 (1968)
- П.М.Кругляков, Ю.Г.Ровин. *Физикохимия черных углеводородных пленок (бислойные липидные мембраны)*. Химия, Москва, 1978. С.183
- W.G.M.Agterof. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 384 (1982)
- B.V.Toshev. *Colloids Surf.*, **2**, 243 (1981)
- N.V.Churaev, V.M.Starov, B.V.Derjaguin. *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 16 (1982)
- J.C.Eriksson, B.V.Toshev. *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 807 (1986)
- Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев. *Коллоидн. журн.*, **38**, 438 (1976)
- J.C.Eriksson, B.V.Toshev. *Colloids Surf.*, **5**, 241 (1981)
- B.V.Toshev. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des sciences*, **39**, 87 (1986)
- J.A. De Feijter, A.Vrij. *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 9 (1972)
- J.A. De Feijter, J.B.Rijnbout, A.Vrij. *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 258 (1978)
- J.A. De Feijter. In *Thin Liquids Films. Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, New York, Basel, 1983. P.1
- В.Г.Бабак. *Удельная свободная энергия взаимодействия, контактный угол и линейное натяжение в микроскопических жидких пленках*. ЦНИИТЭИПищепром, 1985; Деп. №1109
- W.G.M.Agterof. *Studies on Common Black Liquid Films. Ph.D. Thesis*. University of Utrecht, Netherlands.
- M.M.Princen, S.G.Mason. *J. Colloid Sci.*, **20**, 156 (1965)
- F.Huisman, K.J.Mysels. *J. Phys. Chem.*, **73**, 489 (1969)
- A.Scheludko, B.Radoev, T.Kolarov. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2213 (1968)
- Г.А.Мартынов, И.Б.Иванов, Б.В.Тошев. *Коллоидн. журн.*, **38**, 474 (1976)
- I.B.Ivanov, B.V.Toshev, B.P.Radoev. *Wetting, Spreading and Adhesion*. (Ed. J.F.Padday). Academic Press, London, 1978
- Б.В.Дерягин. *Коллоидн. журн.*, **17**, 207 (1955)
- D.Platikanov, M.Nedyalkov, A.Scheludko. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 612 (1980)
- B.V.Toshev, I.B.Ivanov. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 558 (1975)
- I.B.Ivanov, B.V.Toshev. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 593 (1975)
- Б.В.Дерягин, Г.А.Мартынов, Ю.В.Гутоп. *Коллоидн. журн.*, **27**, 367 (1965)
- B.V.Derjaguin, G.A.Martynov, Yu.V.Gutop. In *Research in Surface Forces. V.1*. Consultants Bureau, New York, 1966. P.9
- A.Scheludko, V.Chakarov, B.Toshev. *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 83 (1981)
- B.V.Toshev, D.Platikanov, A.Scheludko. *Langmuir*, **4**, 489 (1988)
- J.Gaydos, A.W.Neumann. *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 76 (1987)
- J.A.Wallage, S.Schürch. *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 452 (1988)
- F.Heslot, A.M.Cazabat, P.Levinson. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1286 (1989)
- F.Heslot, N.Fraysse, A.M.Cazabat. *Nature*, **338**, 640 (1989)
- A.M.Cazabat. *C. R. Acad. Sci.*, **310**, 107 (1990)
- O.D.Velev, T.D.Gurkov, I.B.Ivanov. In *Abstr. of 9th Int. Symp. on Surfactants in Solution*. Varna, 1992. P.170
- E.D.Manev, S.V.Sazdanova, A.A.Rao, D.T.Wasan. *J. Disp. Sci. Technol.*, **3**, 455 (1982)
- E.D.Manev, S.V.Sazdanova, D.T.Wasan. *J. Disp. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1984)
- P.M.Kruglyakov. In *Thin Liquid Films. Fundamental and Application*. Marcel Dekker, New York, Basel, 1988. P.767
- R.S.Bradley. *Phil. Mag.*, **13**, 583 (1932)
- B.V.Derjaguin. *Kolloid. Z.*, **69**, 155 (1934)

70. В.В.Яминский, В.А.Пчелин, Е.А.Амелина, Е.Д.Щукина. *Коагуляционные контакты в дисперсионных системах*. Химия, Москва, 1982
71. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
72. B.V.Derjaguin, L.D.Landau. *Acta Physicochim. USSR*, **14**, 637 (1943)
73. Г.Р.Кройт. *Наука о коллоидах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1955
74. P.G.De Gennes. *Macromolecules*, **15**, 492 (1982)
75. J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 361 (1982)
76. J.Klein, P.Pincus. *Macromolecules*, **15**, 1129 (1982)
77. K.L.Johnson, K.Kendall, A.D.Roberts. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **324**, 301 (1971)
78. V.M.Muller, V.S.Jushchenko, B.V.Derjaguin. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 91 (1980)
79. V.G.Babak. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 307 (1988)
80. E.D.Shchukin, E.A.Amelina, V.V.Yaminsky. *J. Colloid Interface Sci.*, **2**, 221 (1981)
81. E.D.Shchukin, E.A.Amelina, V.V.Yaminsky. *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 137 (1982)
82. G.W.J.Lee, Th.F.Tadros. *J. Colloid Interface Sci.*, **5**, 105 (1982)
83. V.G.Babak. In *Proc. 8th Conf. on Surface and Colloid Chemistry*. Liblice, CSSR, 1989
84. V.G.Babak. *Langmuir*, **3**, 612 (1987)
85. В.Г.Бабак. В кн. *Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования*. Изд-во Урал. ун-та, Свердловск, 1991
86. V.G.Babak. *Food Hydrocolloids*, **6**, 45 (1992)
87. В.Г.Бабак. В кн. *Труды Всероссийского семинара по коллоидной химии и физико-химической механике пищевых и биоактивных дисперсных систем*. Москва, 1993. С.265
88. D.Platikanov, M.Nedyalkov, A.Scheludko. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 612 (1980)

## TERMODYNAMICS OF FREE AND INTERACTING CURVED INTERFACES IN LIQUID FILMS

**V.G.Babak**

*Moscow State Correspondence Institute of Food Industry*

*73 Zemljanoy Val, 109803 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)292-6511*

The review contains the analysis of works on the thermodynamics of free and interacting curved interfaces. Different approaches to the definition of the interfacial tension of free curved interfaces (Gibbs, Boruvka–Neumann and others) have been discussed. The dependence of differently defined interfacial tensions on the radius of the dividing surface has been obtained. Fundamental equilibrium equations of systems containing curved interfaces including those corresponding to the transition region of liquid film have been mentioned. Generalized invariant of the liquid film profile, from which follow all the known equilibrium equations of liquid film with the bulk meniscus including that of a liquid drop with a liquid film on a solid substrate, as well as the strict analytical expression for the line tension relating to different thermodynamic models of the liquid film, has been found. The elaborated theory of adhesion of fluid particles relating the adhesion force and the potential interaction energy between deformable particles to the parameters of the disjoining pressure, has been discussed.

Bibliography – 88 references

*Received 3rd March, 1993*