

Стерическая стабилизация жидких пленок адсорбционными слоями макромолекул

В.Г.Бабак

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

Дан критический обзор современных теорий стерической стабилизации полимерсодержащих дисперсий, а также экспериментальных результатов исследования взаимодействия между адсорбционными слоями полимеров в микроскопических жидких пленках.
Библиография — 109 ссылок.

Оглавление

I. Введение	228
II. Теории стерической стабилизации жидких пленок	228
III. Экспериментальное исследование взаимодействия между адсорбционными слоями полимеров	235
IV. Заключение	240

I. Введение

Полимерные адсорбционные слои (АС), образующиеся на поверхности частиц дисперсной фазы в полимерсодержащих дисперсных системах, определяют устойчивость и структурно-механические свойства таких систем.

Адсорбционные слои имеют толщину порядка размеров макромолекул в объеме раствора, т.е. несколько нанометров. Они затрудняют и ограничивают сближение поверхностей частиц на такие расстояния, при которых силы межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) притяжения приводят к необратимому утоньшению возникающих в области контактов между частицами микроскопических жидких пленок (МЖП), т.е. к коагуляции или к коалесценции частиц.

Таким образом, поскольку энергия молекулярного взаимодействия межфазных поверхностей в полимерсодержащих дисперсных системах становится пренебрежимо малой из-за относительно большой толщины МЖП, и, кроме того, при достаточно большой концентрации электролитов в системе ионно-электростатическое взаимодействие между двойными электрическими слоями обращается в нуль, основной вклад в энергетику контактных взаимодействий в таких системах вносит взаимодействие между АС макромолекул и энергетические свойства этих АС.

Взаимодействие между полимерными АС осуществляется при непосредственном, «стерическом» контакте сегментов макромолекул и определяется короткодействующими силами (водородные связи, гидрофобное взаимодействие, борновское отталкивание), а также кулоновским взаимодействием между ионизированными функциональными груп-

пами в случае полиэлектролитов и в меньшей степени молекулярными силами между самими макромолекулами в адсорбционных слоях.

Если энергия стерического взаимодействия между двумя АС в жидкой пленке мала и составляет, например, несколько kT (где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), то дисперсная система становится агрегативно устойчивой. В этом случае говорят о стерической стабилизации дисперсной системы.^{1,2} Подробные обзоры по теории и экспериментальному обоснованию стерической стабилизации таких систем даны в работах^{3–7}.

В данном обзоре анализируются теоретические и экспериментальные работы в области исследования взаимодействия между адсорбционными слоями макромолекул в микроскопических жидких пленках в связи с проблемой учета неравновесных эффектов при термодинамическом описании стерической стабилизации дисперсий.

II. Теории стерической стабилизации жидких пленок

При термодинамическом описании стерического взаимодействия между адсорбционными слоями макромолекул в микроскопических жидких пленках возникают методические трудности.

Одна из проблем — отсутствие однозначного определения удельной свободной межфазной энергии (межфазного натяжения) границы раздела фаз в условиях существования полимерного адсорбционного слоя, толщина которого, как правило, превышает радиус действия молекулярных сил. В современных теориях адсорбции полимеров и взаимодействующих адсорбционных слоев полимеров в жидких пленках^{11–23} межфазное натяжение σ представляют в виде суммы двух составляющих

$$\sigma = \sigma_s(\varphi_s) + I(\varphi_s, \varphi_b), \quad (1)$$

где φ_b и φ_s — плотности полимера в объеме раствора и в контакте с межфазной поверхностью соответственно.

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

Дата поступления 21 декабря 1993 г.

Составляющая $\sigma_s(\varphi_s)$ учитывает межфазное взаимодействие на расстояниях порядка молекулярных, и часто представляется в виде^{18, 24}

$$\sigma_s(\varphi_s) = \sigma_{s0} + \sigma_1\varphi_s + \sigma_2\varphi_s^2 + \dots, \quad (2)$$

где σ_1 и σ_2 — вириальные коэффициенты разложения, учитывающие взаимодействие между мономерами и поверхностью, а также между самими сегментами макромолекул в ближайшем к поверхности адсорбционном слое.

Составляющая $I(\varphi_s, \varphi_b)$ описывает вклад в поверхностное натяжение эффектов, связанных с изменением профиля плотности сегментов $\varphi(z)$ вблизи межфазной поверхности. Таким образом, для описания термодинамических свойств межфазных поверхностей (а тем более их взаимодействия в жидких пленках) необходима информация о профиле плотности сегментов $\varphi(z)$ в адсорбционном слое, что является новым элементом, отсутствующим в термодинамике межфазных поверхностей и пленок, стабилизированных низкомолекулярными поверхностно-активными веществами (ПАВ).^{25, 26}

В связи с этим следует ожидать, что свойства межфазных поверхностей и жидких пленок, стабилизированных полимерами, будут зависеть от таких факторов, как молекулярная масса, степень ионизации макроионов, гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) молекул, жесткость макромолекулярной цепи, а также от физико-химических факторов (рН, ионной силы раствора, объемной концентрации полимеров, температуры, качества растворителя и др.), влияющих как на энергию межмолекулярных взаимодействий, так и на конформацию макромолекул в адсорбционном слое.

Отметим, что тензиометрия — основной экспериментальный метод определения энергетических свойств межфазных поверхностей, стабилизированных низкомолекулярными ПАВ — перестает однозначно характеризовать энергетические свойства межфазных поверхностей в случае их стабилизации полимерными АС. Действительно, измеренные значения межфазного натяжения не учитывают и не включают в себя взаимодействие между сегментами макромолекул в АС, удаленных от физической межфазной границы на расстояния, превышающие радиус действия молекулярных сил. Такой проблемы не существует при измерении межфазного натяжения поверхностей, стабилизированных низкомолекулярными ПАВ, поскольку молекулы таких ПАВ локализованы внутри силового поля межфазной поверхности.

Другая трудность термодинамического описания жидких пленок, стабилизированных полимерными адсорбционными слоями, связана с неопределенностью понятия термодинамического равновесия в системе взаимодействующих адсорбционных слоев макромолекул при сближении межфазных поверхностей в растворе полимера.

Если в случае адсорбции низкомолекулярного ПАВ равновесие между его объемной концентрацией и концентрацией в пленке устанавливается сравнительно быстро, то при контакте адсорбционных слоев высокомолекулярных ПАВ «истинное» равновесие может оказаться недостижимым (по крайней мере в условиях проведения эксперимента). Понимая эти трудности, Де Женн¹⁹ предложил проводить расчеты стерического взаимодействия для двух предельных случаев: 1) идеального равновесия, отвечающего возможности обратимой адсорбции макромолекул при взаимодействии полимерных адсорбционных слоев; 2) ограниченного равновесия, отвечающего постоянству величины адсорбции, которая достигается в момент приведения в контакт двух АС и в дальнейшем не изменяется.

Однако, как будет показано ниже, субъективный выбор гипотезы о типе равновесия существенно сказывается на выводах теории относительно агрегативной устойчивости дисперсной системы. Как показал Де Женн,¹⁹ в случае термодинамически хорошего растворителя в предположении идеального равновесия имеет место взаимное притяжение АС

полимеров, в то время как в предположении ограниченного равновесия появляется взаимное отталкивание между ними. Таким образом, возникает проблема определения и распознавания типа равновесия при взаимодействии АС макромолекул.

С этой проблемой тесно связана проблема оценки степени взаимного проникновения АС при утоньшении пленки для вычисления относительного вклада энтропийного и осмотического эффектов в общую свободную энергию взаимодействия АС полимеров. С помощью «ранних» теорий взаимодействующих адсорбционных слоев макромолекул, например теории Хесселинка–Фрая–Овербека (теория ХФО),²⁷ эта проблема не могла быть решена, поскольку для этого необходимо знать точный вид функции распределения плотности сегментов макромолекул в функции расстояния до межфазной поверхности.

В настоящее время наибольшую известность получили подходы к построению термодинамической теории адсорбции и взаимодействия между адсорбционными слоями полимеров, развиваемые Схейтенсом и Флиром,^{11–17} Де Женном,^{18, 19} а также Клейном с сотр.^{20–23}

1. Теория Схейтенса и Флира

Статистическая теория адсорбции полимеров Схейтенса и Флира учитывает влияние взаимодействия между сегментами полимерных молекул, а также между макромолекулами, молекулами растворителя и межфазной поверхностью на структуру АС полимера. Физической основой данной теории является допущение, что в равновесных условиях (авторы допускают, что адсорбция полимеров на межфазной поверхности обратима¹⁷) конформация адсорбированной макромолекулы однозначно определяется энергией взаимодействия между сегментами макромолекул χ и между макромолекулой и поверхностью χ_s , а также длиной (степенью полимеризации) молекулы N .

Особенностью такого подхода является то, что авторы оперируют понятием конформационной вероятности макромолекулы p_c , которая в рамках квазикристаллической решеточной модели определяется распределением сегментов по слоям решетки, ориентацией связей между сегментами в пространстве и параметрами χ и χ_s (рис. 1).

Предположив, что все состояния сегмента в слое решетки, параллельном поверхности, энергетически эквивалентны, авторы определили профиль плотности $\varphi_i = \varphi(z)$ сегментов в АС в слое решетки с номером i ($i \approx z/a$, где a — постоянная решетки) как средневзвешенную по всем конформационным состояниям макромолекулы вероятность для сегмента находиться в i -м слое решетки, т.е.

$$\varphi_i = \varphi_b \sum_c r_{i,c} p_c, \quad (3)$$

где φ_b — плотность сегментов в растворе, $r_{i,c}$ — число сегментов в i -м слое решетки для данной конформации c . Конформационная вероятность p_c макромолекулы, характеризующейся числами сегментов r_i в i -м слое решетки ($\sum r_i = r$), записывается в виде

$$p_c = \lambda_0^q \lambda_1^{r-1-q} \sum_{i=1}^r p_i^{r_i}, \quad (4)$$

где λ_0 — относительное координационное число ячейки в слое, параллельном поверхности ($\lambda_0 = 2/3$ для кубической сетки), λ_1 — относительное координационное число ячейки в контакте с соседними слоями ($\lambda_1 = 1/6$ для кубической решетки), q и $(r-1-q)$ — число шагов параллельно и перпендикулярно поверхности, p_i — весовой фактор, определяемый конфигурационной энтропией, а также параметрами χ и χ_s (выраженных в единицах kT), причем

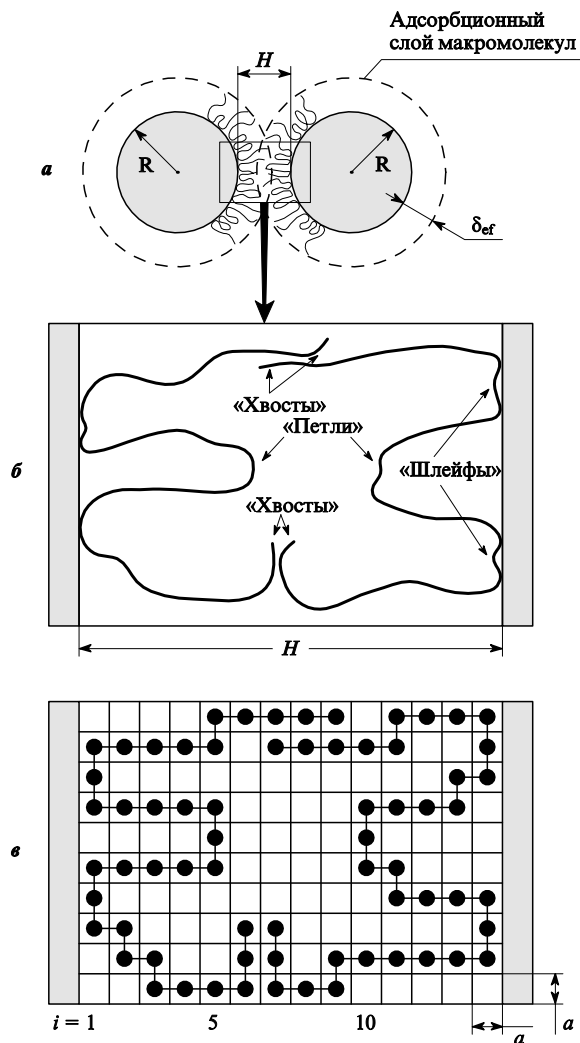


Рис. 1. К расчету энергии взаимодействия между адсорбционными слоями макромолекул в жидкой пленке.

a — при контакте двух частиц дисперсной фазы радиусом R , покрытых адсорбционными слоями полимера с эффективной толщиной δ_{ef} , в зазоре (в жидкой микроскопической пленке) толщиной H имеет место непосредственный стерический контакт между двумя АС;

б — конформация взаимодействующих адсорбированных макромолекул характеризуется «хвостами» («tails»), «петлями» («loops») и «шлейфами» («trains»);

в — схематическое изображение взаимодействующих макромолекулярных цепей между двумя плоскостями в решеточной модели, использованной Схейтенсом и Флиром^{13, 14}

$$p_i = \frac{\phi_i^0}{\phi_b^0} \left\{ \exp \left[-2\chi (\langle \phi_i^0 \rangle - \langle \phi_b^0 \rangle) \right] \right\} \exp (\chi_s - \lambda_1 \chi) \delta_{i,1}, \quad (5)$$

где

$$\langle \phi_i^0 \rangle = \lambda_i \phi_{i-1}^0 + \lambda_0 \phi_i^0 + \lambda_1 \phi_{i+1}^0, \quad (6)$$

ϕ_i^0 — плотность молекул растворителя в i -м слое, ϕ_b^0 — то же в равновесном растворе, $\delta_{i,1}$ — дельта-функция Кронекера ($\delta_{i,1} = 1$, если $i = 1$; $\delta_{i,1} = 0$, если $i \neq 1$).

Для решения системы уравнений (3) и (4) был разработан²⁸ матричный формализм, на основе которого вычислен профиль плотности сегментов $\phi(z)$ вблизи поверхности для невзаимодействующих сегментов, т.е. когда $p_i = 1$ при $i > 1$ и $p_1 = \exp \chi$. В модифицированном матричном формализме Схейтенса и Флира^{13, 14} учитывается влияние взаимодей-

ствия полимера с растворителем (путем включения в p_i параметра χ , см. уравнение (5)), что позволяет вычислять профиль плотности $\phi(z)$ сегментов в зависимости от термодинамического качества растворителя.

Достоинством новой теории является то, что оказывается возможным оценить вклад в суммарную плотность слоя полимера вблизи межфазной поверхности различных ее составляющих, т.е. представить плотность сегментов в виде

$$\phi(z) = \phi_f + \phi_t + \phi_l + \phi_{tr},$$

где ϕ_f , ϕ_t , ϕ_l , ϕ_{tr} — плотности свободных (не адсорбированных) макромолекул, «хвостов», «петель», «шлейфов» соответственно. Это достигается путем введения формальной процедуры вычислений, заключающейся в изменении способа расчета вероятности p_c в уравнении (3).^{29–31}

$$\sum_c r_{i,c} p_c = \frac{1}{r p_i} \sum_{s=1}^r p(i, s) p(i, r-s+1), \quad (7)$$

где p_i определено соотношением (5), $p(i, s)$ и $p(i, r-s+1)$ — вероятности того, что s -й сегмент окажется в i -м слое, а первый и последний сегменты макроцепи соответственно занимают все положения, разрешенные заданной конформацией макромолекулы. Тогда все конформации, для которых ни оба конца цепи и ни один из промежуточных сегментов ни разу не окажется в первом слое, будут отвечать свободной (не адсорбированной) макромолекуле. Соответствующий вклад ϕ_f в плотность сегментов может быть учтен с помощью соотношения (3). Вклад «хвостов» и «петель» определяется путем учета конформаций, имеющих соответственно только один или два контакта с поверхностью.

Авторами проведены численные расчеты профиля плотности $\phi(z)$ и его составляющих для различных значений r (вплоть до 10^4), для нескольких значений параметра χ (0 — атермический раствор, 0.5 — θ -растворитель, 0.7 — плохой растворитель), а также для различных значений объемной плотности сегментов в растворе ϕ_b (рис. 2). Кроме того, авторы рассмотрели случаи адсорбирующегося ($\chi_s = 1$) и неадсорбирующегося ($\chi_s = 0$) полимеров.

Для адсорбирующегося полимера при малых значениях степени заполнения ϕ_s поверхности адсорбатом в хорошем растворителе предложенная теория предсказывает «распластанную» конформацию макромолекул на поверхности и экспоненциально уменьшающийся при удалении от поверхности профиль плотности $\phi(z)$, что совпадает с выводами ранних теорий адсорбции, известных под названием теорий «изолированной цепи».^{32–37} При конечных (даже весьма малых, вплоть до 10^{-6}) значениях ϕ_b профиль плотности $\phi(z)$ приобретает специфическую форму, характеризую-

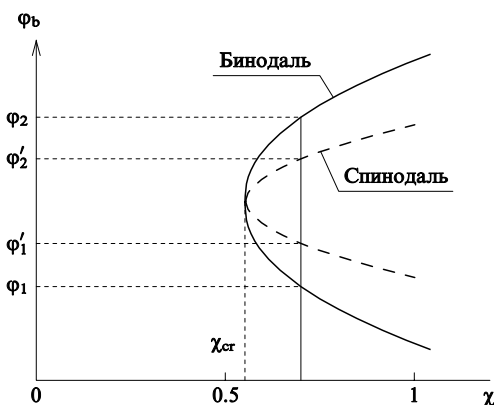


Рис. 2. Фазовая диаграмма $\phi_b(\chi)$ для раствора полимера

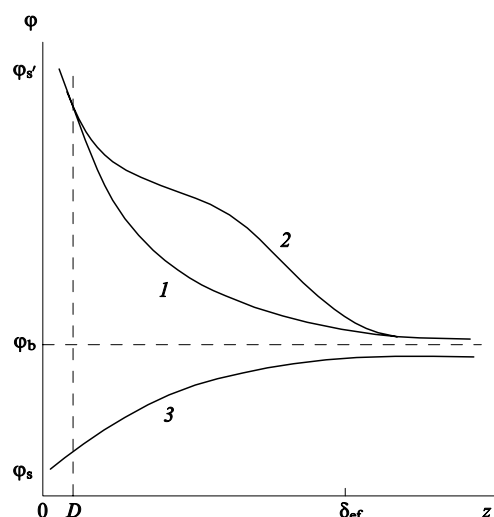


Рис. 3. Профили плотности сегментов $\phi(z)$ полимера в функции расстояния до межфазной поверхности в термодинамически хорошем (1, 3) и плохом (2) растворителях для адсорбирующегося (1, 2) и неадсорбирующегося (3) полимеров

щуюся наличием весьма протяженной области с низким значением плотности ϕ_b (рис. 3). В наиболее близком к поверхности слое профиль плотности $\phi(z)$ в основном определяется энергией адгезии χ_s и с увеличением длины цепи r макромолекулы практически перестает зависеть от ϕ_b , экспоненциально уменьшаясь при удалении от поверхности. В более удаленном слое профиль плотности в основном определяется «хвостами». Это новый элемент, отсутствовавший в теориях «изолированной цепи». Получено, что среднеквадратичная толщина δ_{ef} адсорбционного слоя в хорошем растворителе пропорциональна $M^{0.5}$ (M — молекулярная масса полимера). При высоких значениях адсорбции полимера величина δ_{ef} становится сравнимой с размером макромолекулярного клубка в объеме раствора.

Особый интерес для возможности сравнения теории Схейтенса и Флира с другими теориями, в частности, теорией Де Женна,¹⁸ представляют результаты расчета профиля плотности сегментов для термодинамически плохого растворителя.¹⁶ Авторами рассмотрены случаи $\chi = 0.7$ ($r = 100$) и $\chi = 0.56$ ($r = 1000$) для $\phi_b = 10^{-6}$. Проблема заключается в том, что переходная область АС (т.е. область между первым слоем с относительно высокой плотностью и раствором с весьма низкой объемной плотностью) имеет плотность, отвечающую области расслоения на диаграмме Флори–Хаггинса (см. рис. 2), т.е. $\phi_1 < \phi < \phi_2$, если параметр χ превысит некоторое критическое значение χ_{cr} . Например, для рассмотренного авторами случая $\chi = 0.7$ ($\phi_b = 10^{-4}$ и $r = 100$) бинарные концентрации равны $\phi_1 = 1.5 \cdot 10^{-4}$ и $\phi_2 = 0.37$ (спинодальные концентрации при этом равны $\phi'_1 = 2.7 \cdot 10^{-2}$ и $\phi'_2 = 0.27$ соответственно), а $\chi_{\text{cr}} = 0.605$, т.е. в переходной области адсорбционного слоя реализуется указанная выше ситуация $\phi_1 < \phi < \phi_2$. Авторы не обнаружили каких-либо аномальных отклонений профиля плотности $\phi(z)$ от соответствующего профиля плотности для термодинамически хорошего растворителя (отметим, что для термодинамически плохого растворителя теория Де Женна предсказывает^{20–22} возникновение участка плато на профиле $\phi(z)$).

Для неадсорбирующегося полимера Схейтенс и Флир¹⁴ определили профиль плотности $\phi(z)$, который в дальнейшем был использован для расчета энергии взаимодействия между поверхностями (см. рис. 3).

Энергию взаимодействия Δg , отнесенную к одной ячейке площадью a^2 , в решеточной модели для «идеального»¹⁹ (или «полного»¹³) равновесия можно представить в виде

$$\Delta g = kT \left[\left(1 - \frac{1}{r}\right) \Gamma + \sum_i \ln \frac{\phi_i^0}{\phi_b^0} + \chi \sum_i (\phi_i \langle \phi_i \rangle - \phi_b^2) \right], \quad (8)$$

где

$$\Gamma = \sum_i (\phi_i - \phi_b)$$

— величина адсорбции полимера.

В случае «ограниченного» равновесия выражение для Δg записывается в виде^{13, 19}

$$\Delta g = kT \left(\frac{\Gamma_i}{r} \ln \frac{\Gamma_i}{\sum p_c} + \sum_i \ln \phi_i^0 + \chi \sum_i \phi_i \langle \phi_i \rangle \right), \quad (9)$$

причем $\Gamma_i = \sum \phi_i$.

В рамках используемой квазикристаллической решеточной модели член, содержащий параметр χ в уравнениях (8) и (9), учитывает взаимодействие i -го сегмента с ближайшими соседями. Энтропийный фактор, связанный с эффектом ограничения объема, учитывается путем точного определения профилей плотности полимера и растворителя на основе решения уравнений (3)–(7).

Основная часть расчетов проведена авторами для термодинамически хороших растворителей в условиях «ограниченного» равновесия, т.е. в предположении, что макромолекулы в случае адсорбирующихся полимеров не десорбируются при сближении двух поверхностей. В этом случае энергия адсорбции, приходящаяся на один сегмент, была достаточно большой (равной $1 kT$, что соответствует $\chi_s = 1$). На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

При «идеальном» равновесии имеет место притяжение между адсорбционными слоями как для хорошего, так и для плохого растворителей, при любых степенях заполнения поверхности полимерными молекулами. Авторы работ^{14, 16} полагают, что этот случай мало соответствует действительности, и в дальнейшем ограничиваются рассмотрением исключительно «ограниченного» равновесия.

При ограниченном равновесии в плохих растворителях имеет место притяжение при соприкосновении АС, которое переходит в отталкивание при дальнейшем утоньшении пленки. В хороших растворителях имеет место притяжение при малых степенях заполнения, а при больших степенях заполнения наблюдается только отталкивание. Авторы отмечают, что в случае хорошего растворителя эффект притяжения обусловлен «образованием мостиков», когда макромолекула адсорбируется своими концами на поверхности различных частиц. В случае плохого растворителя наряду с образованием мостиков имеет место отрицательное осмотическое давление, приводящее к притяжению частиц (положительное осмотическое давление приводит к отталкиванию частиц, стабилизированных полимерными адсорбционными слоями).

Принципиально важное значение в теории Схейтенса и Флира придается факту возникновения длинных «хвостов» во внешней части адсорбционного слоя при больших числах заполнения поверхности адсорбированными молекулами, что отличает эту теорию от ранних теорий стерической стабилизации. Несмотря на разреженность внешней части АС, концентрация «хвостов» оказывается достаточной для того, чтобы возникло отталкивание при сближении межфазных поверхностей в пленке. Именно этим обстоятельством авторы объясняют тот факт, что в ряде экспериментов толщина пленки оказывается значительно большей, чем удвоенный размер статистического клубка макромолекул в растворе.

В случае неадсорбирующихся полимеров, как уже отмечалось, вблизи поверхности локальная концентрация $\phi(z)$ сегментов оказывается значительно меньшей, чем объемная концентрация ϕ_b (рис. 4). В разбавленных растворах существ-

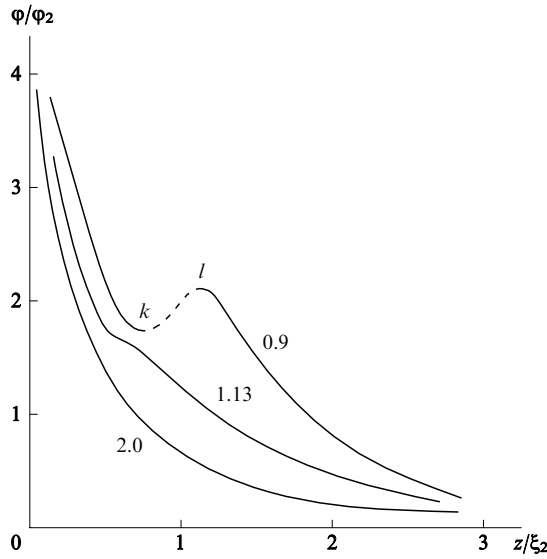


Рис. 4. Профили плотности адсорбционных слоев полимера в термодинамически плохом растворителе, вычисленные согласно уравнению (19), при некоторых фиксированных значениях параметра β^2

вание этой разреженной зоны («depletion zone») приводит к притяжению между поверхностями. Однако при большой объемной концентрации полимера в растворе вытеснение макромолекул из зазора между пластинами может оказаться затруднительным, поскольку при сближении пластин этот процесс должен сопровождаться увеличением свободной энергии системы, так как макромолекула переносится из области с пониженной в область с большой объемной концентрацией полимера в растворе. Таким образом, возникает коагуляционный барьер на расстояниях порядка размера макромолекулы в растворе, который по форме похож на коагуляционный барьер, вызванный электростатическим взаимодействием двойных электрических слоев в теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека. Однако в этом случае возникновение барьера связано с уменьшением энтропии системы при сближении поверхностей, т.е. коагуляционный барьер имеет энтропийную природу.

2. Теория де Женна

В теории адсорбции полимеров де Женна¹⁸ описание профиля плотности $\phi(z)$ сегментов в АС проводят в рамках приближения среднего поля с использованием представлений теории растворов полимеров Флори–Хаггинса.³⁸ Для монодисперсного раствора полимера со степенью полимеризации N , описываемого решеточной моделью Флори–Хаггинса с постоянной a и координационным числом λ , свободную энергию раствора F_0 , отнесенную к объему одного мера решеточной модели, можно записать в виде

$$F_0 = kT \left[\frac{\phi}{N} \ln \phi - \frac{1}{2} v \phi^2 + \frac{1}{6} w \phi^3 + \dots \right], \quad (10)$$

где v и w — второй и третий вириальные коэффициенты разложения соответственно, причем первый член разложения соответствует обычной комбинаторной энтропии Флори–Хаггинса, а второй и третий члены характеризуют взаимодействие между мономерами в растворе. Свободная энергия системы записывается³⁹ в виде

$$F = F_0 + \frac{kT}{24\phi(z)} [a \nabla \phi(z)]^2. \quad (11)$$

Удельная свободная межфазная энергия σ представляется в виде¹⁸

$$\sigma = \sigma_s(\phi_s) + \int_0^\infty \left(\frac{F}{a^3} - \mu_0 \phi + \pi_0 \right) dz, \quad (12)$$

где $\sigma_s(\phi_s)$ — удельная энергия контакта (энергия адгезии первого слоя решетки с межфазной поверхностью), μ_0 и π_0 — стандартные значения химического потенциала и осмотического давления соответственно. Подынтегральное выражение — избыток свободной энергии, отнесенный к единице объема раствора плотностью $\phi(z)$, по отношению к раствору с параметрами μ_0 и π_0 .

Согласно Кану,²⁴ выражение для $\sigma_s(\phi_s)$ в случае разбавленного раствора и слабой степени заполнения межфазной поверхности может быть представлено в виде уравнения (2), где $\sigma_2 \approx 0$ из-за $\phi_s \ll 1$. Кроме того, используется допущение о слабой связи между мономером и поверхностью, т.е. предполагается, что $\sigma_1 < kT/a^2$. Согласно¹⁸, это не противоречит условию о положительном знаке адсорбции, учитывая множественность контактов полимер–поверхность. В самом деле, несмотря на то, что в выражении для коэффициента распределения звеньев макромолекулы между объемом раствора и поверхностью

$$p = A \exp \left[-\theta N \frac{|\sigma_1| a^2}{kT} \right] \quad (13)$$

отношение $|\sigma_1| a^2 / kT$ мало, из-за большого значения N экспонента в уравнении (13) отвечает значительной адсорбции (θ — степень заполнения поверхности, A — предэкспоненциальный множитель, появляющийся в результате учета увеличения энтропии при десорбции макромолекулы).

Дальнейший анализ полученных соотношений проводят, определяя профиль плотности сегментов $\phi(z)$ в АС путем минимизации межфазной энергии σ , определяемой соотношением (12).¹⁸ Основным допущением теории является предположение, согласно которому профиль $\phi(z)$ полностью определяется членом $(d\phi/dz)^2$ в соотношении (11). Используя равенство $\phi(z) = \psi^2(z)$, можно представить уравнение (12) в виде (с учетом соотношений (2) и (11))

$$\sigma - \sigma_{s0} = \sigma_1 |\psi_s|^2 + \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} L \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + G(\psi^2) \right] dz, \quad (14)$$

где ψ_s — плотность сегментов в контакте с поверхностью, $L = kT/3a$, $G(\psi^2)$ — некоторая функция параметра ψ^2 , $\psi_s = \psi_s^{0.5}$.

Каном²⁴ подробно проанализирован вопрос минимизации функционала (14). Показано, что функция состояния ψ подчиняется линейному дифференциальному уравнению второго порядка, первый интеграл которого имеет вид

$$\frac{1}{2} L \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 = G(|\psi|^2) - G(|\psi_b|^2), \quad (15)$$

где $\psi_b = \psi_b^{0.5}$ отвечает плотности сегментов в растворе.

Граничное условие на поверхности находят минимизацией функционала (14) с учетом $\psi = \psi_s$ при $z \rightarrow 0$ (см.²⁴)

$$2\sigma_s |\psi_s| - L \frac{d\psi}{dz} \Big|_0 = 0. \quad (16)$$

Представив (16) в виде

$$\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dz} \Big|_0 = 2 \frac{\sigma_1}{L} = \frac{1}{D},$$

получим (с учетом $L = kT/3a$)

$$D = \frac{kT}{6a\sigma_1} \quad (17)$$

Здесь D — характерная толщина АС вблизи поверхности, где взаимодействие между мономером и стенкой весьма существенно.

Согласно теории адсорбции Де Женна¹⁸ структура адсорбционного слоя характеризуется тремя областями (см. рис. 3): 1) ближней областью, толщина которой D (см. уравнение (17)) обратно пропорциональна энергии взаимодействия мономер–поверхность σ_1 ; 2) средней областью $D < z < \zeta_b$, где верхний предел является корреляционной длиной для раствора полимера (в приближении среднего поля); 3) дальней областью $z > \zeta_b$, в которой величина плотности сегментов $\varphi(z)$ экспоненциально стремится к значению φ_b .

В работе³⁹ показано, что $\zeta_b = a\varphi^{-3/4}$, $\mu_b \sim kT\varphi^{5/4}$ и $\pi_b \sim kTa^{-3}\varphi^{3/4}$. Кроме того, в средней области для хороших растворителей имеет место соотношение¹⁸

$$\varphi(z) = \left(\frac{a}{z}\right)^{4/3}.$$

Если считать, что основной вклад в величину $\varphi(z)$ в средней области вносят «петли», то эффективная толщина δ_{ef} адсорбционного слоя может существенно превышать D , приближаясь к величине гидродинамического радиуса R_f статистического макромолекулярного клубка. Последнее обстоятельство представляет особый интерес, поскольку может быть проверено экспериментально. Представляет также интерес полученное в работе¹⁸ выражение для величины адсорбции полимера

$$\Gamma \sim a^{-2} \left(\frac{a}{D}\right)^{1/3},$$

согласно которому Γ не зависит от степени полимеризации, т.е. от молекулярной массы полимера.

Идеи теории Де Женна, разработанные им для хорошего растворителя, были распространены на случай термодинамически плохого растворителя Клейном с сотр.^{20,22} В предположении мономолекулярной адсорбции был определен профиль $\varphi(z)$ адсорбционного слоя макромолекул путем минимизации функционала (14) с учетом того, что второй вириальный коэффициент в соотношении (10) отрицателен.

Авторы использовали допущение о малом значении адсорбции ($\sigma_1 a^2/kT \ll 1$) и ее необратимом характере ($N \gg 1$, см. уравнение (13)). В результате адсорбции локальная концентрация полимера в АС превышает ее объемное значение в растворе, а также может превысить значение φ_1 , отвечающее метастабильной концентрации полимера на фазовой диаграмме Флори–Хаггинса (см. рис. 2), поэтому профиль $\varphi(z)$ в переходной области должен отличаться от профиля, полученного Де Женном¹⁸ для хорошего растворителя. При проведении расчетов авторы полагали, что кривые бинадали (определяемые из условия равенства химических потенциалов в различных фазах) и спинодали (определяемые из условия равенства нулю осмотической сжимаемости $a^{-3}\varphi(\partial^2 F/\partial\varphi^2) = 0$) совпадают, и пользовались уравнением фазовой кривой (спинодали)

$$v(\varphi) = \frac{1}{N\varphi} + w\varphi \quad (18)$$

Область $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$, отвечающая разбавленному и полуразбавленному состоянию раствора, соответствует расслоенной системе (см. рис. 2). При таком рассмотрении критическая концентрация φ_{cr} выражается через N и w соотношением

$$\varphi_{\text{cr}} = (Nw)^{-0.5},$$

причем критическая температура T_{cr} превышает температуру рассматриваемого состояния системы. Используя корреляционную длину $\zeta = a(3v\varphi/2)^{-0.5}$ (см.^{21,23}) или $\zeta = a\varphi^{0.75}$ (см.⁷), а также новые координаты $y = (\varphi/\varphi_2)^{0.5}$ и $x = z/\zeta_2$, получим после минимизации функционала σ в уравнении (14) выражение

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = \alpha y^6 - \gamma y^4 + \beta^2 y^2 + b \quad (19)$$

Здесь $\alpha = 1$ (см.^{18,20}) или $\alpha = w\varphi_2^{0.5}$ (см.⁷) $\gamma = 2$ (см.^{21,23}) или $\gamma = 3v/\varphi_2^{0.5}$ (см.⁷), $\beta^2 \approx 2\gamma(\ln\varphi_b)/(\ln\varphi_1)$, b — постоянный подгоночный параметр (выбираемый из условия: $y \rightarrow y_s \gg 1$ при $x \rightarrow 0$, где $y_s = (\varphi_s/\varphi_2)^{0.5}$).

Если использовать численные значения $\varphi_1 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ и $\varphi_2 \approx 0.2$, полученные в работах^{40–42}, а также $w \approx 0.2$ и $v = w\varphi_2 \approx 0.04$ и $\gamma \approx 0.3$, то нетрудно показать,⁷ что существует критическое значение параметра β_{cr}^2 (для использованных численных значений $\beta_{\text{cr}}^2 = 1.125$), меньше которого уравнение (19) не имеет действительного решения. При $\beta_{\text{cr}} > \beta$ вычисленные профили плотности имеют тенденцию принимать S-образную форму при уменьшении β (рис. 5). При $\beta = \beta_{\text{cr}}$ кривая $\varphi(z)$ имеет точку, в которой $d\varphi/dz = 0$. Если $\beta < \beta_{\text{cr}}$, то появляется область (участок кривой между точками k и l), в которой уравнение (19) не имеет действительного решения. Эта область может быть интерпретирована как область, отвечающая «конденсации» полимерных молекул,⁷ в которой молекулы самопроизвольно уплотняются от некоторой толщины z_l до z_k . Если такая интерпретация допустима, то можно сделать вывод, что в плохом растворителе существует такая объемная концентрация φ_{crb} , при превышении которой на межфазной поверхности должна происходить непрерывная «конденсация» макромолекул, т.е. непрерывное увеличение адсорбции полимера во времени.

Критическое значение объемной концентрации полимера φ_{crb} , отвечающее области неустойчивости АС, связано с концентрацией φ_1 соотношением⁴⁰

$$\varphi_{\text{crb}} \approx \varphi_1^v,$$

где $v \approx \beta_{\text{cr}}^2/2\gamma$. Отсюда следует, что начиная с концентрации полимера $\varphi_{\text{crb}} \approx 10^{-7}$ будет иметь место полимолекулярная

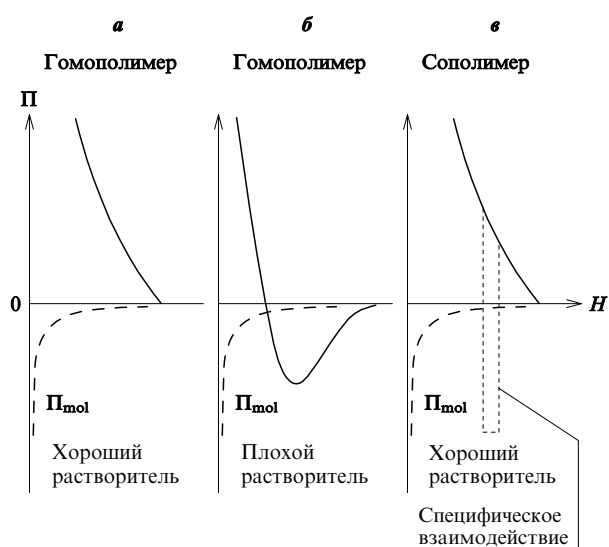


Рис. 5. Изотермы расклинивающего давления $\Pi(H)$ для плоскопараллельной жидкой пленки, стабилизированной адсорбционными слоями гомополимера в хорошем (а) и плохом (б) растворителях, а также сополимера в хорошем растворителе (в)

адсорбция. Таким образом, в реальных системах отсутствует равновесие между АС и раствором в случае плохого растворителя, хотя в объеме расслоение может и не наблюдаться, если $\phi_b < \phi_1$.

Де Женн¹⁹ рассмотрел случай контакта двух параллельных поверхностей в растворе полимера в хорошем растворителе и определил зависимость расклинивающего давления $\Pi(H)$ от ширины зазора H между пластинами. С этой целью он использовал уравнение (14), первый интеграл которого представил в виде

$$\frac{1}{2} L \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = G(|\psi|^2) - \tilde{G}(|\psi_{H/2}|^2), \quad (20)$$

где $\tilde{G}(|\psi_{H/2}|^2)$ — постоянная интегрирования, выбранная из условия $d\psi/dz|_{H/2} = 0$. Используя граничное условие (16), автор однозначно определил функцию равновесного профиля $\phi(z)$, а также функцию $\sigma(z)$, что позволило найти расклинивающее давление

$$\Pi = - \frac{\partial \sigma}{\partial z}.$$

Основные выводы теории Де Женна¹⁹ применительно к термодинамически хорошим растворителям, можно сформулировать следующим образом: 1) в случае «идеального» равновесия (когда адсорбция обратима) имеет место притяжение между поверхностями; 2) в случае «ограниченного» равновесия (т.е. при постоянной адсорбции полимера) на всех расстояниях H между поверхностями имеет место отталкивание. Таким образом, в этой части выводы теории Де Женна¹⁹ и теории Схейтенса и Флира^{13, 14} совпадают.

При использовании результатов теоретического рассмотрения адсорбции и взаимодействия между адсорбционными слоями полимеров применительно к реальным полимерсодержащим дисперсиям следует иметь в виду различие в условиях взаимодействия между параллельными пластинами и сферическими частицами.¹⁹ Если в случае сближения бесконечных параллельных поверхностей десорбция макромолекул с поверхностей затруднена, что приводит к взаимному отталкиванию поверхностей, то в случае контакта сферических частиц макромолекулы могут уходить из области повышенного давления в центре и перемещаться на периферию контактной зоны. В последнем случае локальное значение адсорбции Γ в центре контактной зоны может уменьшиться, при этом может появиться взаимное притяжение между частицами. Аналогично, в случае контакта жидких межфазных поверхностей, для которых латеральная подвижность макромолекул больше, чем для твердых поверхностей, может оказаться, что частицы эмульсии при прочих одинаковых условиях притягиваются, в то время как твердые частицы золь отталкиваются. Может также оказаться, что при кратковременном контакте частиц, участвующих в броуновском движении, будет наблюдаться взаимное отталкивание, тогда как в осадках суспензий или эмульсий может произойти десорбция макромолекул, и в итоге взаимное притяжение частиц.

Таким образом, вопрос об агрегативной устойчивости дисперсий, стабилизированных полимерными АС в термодинамически хороших растворителях, остается открытым. Он непосредственно связан с более сложной проблемой, а именно, каким образом в реальных условиях эксперимента или технологического процесса можно оценить степень равновесности процесса или обратимости адсорбции.

Взаимодействие между пластинами в растворе полимера в термодинамически плохом растворителе рассмотрено Клейном с сотр.^{20–22}, которые использовали схемы вычисления Де Женна,¹⁹ включив дополнительное условие отрицательности второго вириального коэффициента v в разложение (10). В частности, в работе²² был сделан вывод, что тип

взаимодействия между АС макромолекул определяется параметрами, характеризующими объемные свойства раствора полимера, например параметрами, характеризующими диаграмму расслоения раствора полимера (см. рис. 2), а также невозмущенным радиусом полимерного клубка в растворе и третьим вириальным коэффициентом w разложения (10). Одним из следствий, вытекающих из сделанного вывода, является то, что в области значений параметров, отвечающих взаимному притяжению между двумя контактирующими АС, адсорбция макромолекул на границе с объемным раствором должна неограниченно увеличиваться во времени, а толщина АС неограниченно возрастать.⁷ Отметим, что Схейтенс и Флир^{14–16} подвергли критике представление авторов работы²², возражая против возможности использования диаграммы расслоения полимеров для описания взаимодействия между АС макромолекул в растворе полимеров.

3. Взаимодействие между адсорбционными слоями полиэлектролитов

В работе¹⁷ отмечается принципиальная возможность расширения теорий адсорбции, разработанных применительно к объяснению стерической стабилизации дисперсий с помощью неионных гибкоцепных макромолекул, на случай сополимеров и полиэлектролитов путем добавления к уравнению (5) члена: $\exp(y_i - y)$ ($y = e\phi/kT$, ϕ — электростатический потенциал в растворе), учитывающего специфическое (электростатическое) взаимодействие. Однако в настоящее время статистическая теория адсорбции полиэлектролитов отсутствует.

Наиболее цитируемой в связи с интерпретацией экспериментальных результатов является теория адсорбции полиэлектролитов Хесселинка.^{43, 44} Теория Хесселинка является приближенной, поскольку в ней не определяется, а постулируется экспоненциальный вид зависимости профиля плотности сегментов $\phi(z)$ от расстояния до поверхности. Кроме того, в теории сделаны следующие допущения: малая концентрация полиэлектролита в растворе (что позволяет пренебречь межмолекулярными взаимодействиями в растворе), высокая ионная сила раствора (что позволяет пренебречь влиянием ионно-электростатических сил между заряженными функциональными группами на распределение $\phi(z)$). Рассматриваемая теория устанавливает взаимосвязь между параметрами адсорбционного слоя полиэлектролита (толщиной слоя, величиной адсорбции, плотностью зарядов на межфазной поверхности) и физико-химическими параметрами (степенью диссоциации макроиона, ионной силой раствора, концентрацией полиэлектролита, молекулярной массой, плотностью поверхностного заряда и др.).

Представляют интерес выводы теории Хесселинка о снижении адсорбции полиэлектролита с ростом степени диссоциации макроиона, что объясняется уменьшением электростатической составляющей энергии адсорбции. Кроме того, этот эффект объясняют увеличением гидродинамического радиуса полимерного клубка с ростом его заряда. Снижение дебаевского радиуса экранирования, например путем увеличения ионной силы раствора, должно приводить, согласно теории Хесселинка, к увеличению адсорбции полиэлектролитов (ПЭ), что подтверждается в экспериментах^{46, 47} по изучению влияния рН и концентрации хлорида натрия на поверхностную активность полиакриловой кислоты (ПАК) на границе раствор–воздух. В частности, показано, что при степени ионизации макроиона $\alpha \geq 0.2$ (т.е. при $\text{pH} \geq 4$) ПАК становится поверхностно-инактивной из-за увеличения растворимости поликислоты с ростом α .

Важную роль в конформации полиэлектролитов и их адсорбции на границе масло–вода играют гидрофобные взаимодействия.^{2, 48–52} Гидрофобное связывание способствует формированию более свернутой и жесткой конформа-

ции макроиона. Взаимодействие между гидрофобными (остаточными ацетатными) функциональными группами поливинилового спирта и межфазной поверхностью вода – масло приводит к повышению поверхностной активности макромолекулы за счет снижения свободной энергии при погружении гидрофобных групп в масляную фазу.^{50, 51} Увеличение содержания ацетатных групп в сополимерах акриловой кислоты и винилацетата приводит к формированию гелеобразных слоев на межфазной поверхности и, как следствие, к увеличению устойчивости эмульсионных пленок к прорыву (коалесценции).^{8, 9, 52–57} Влиянием гидрофобных и электростатических взаимодействий на конформацию природных ПЭ (белков, полисахаридов и др.) в заданных физико-химических условиях могут быть на качественном уровне объяснены особенности их адсорбции на межфазных границах раздела.^{58–60}

Теория стерической стабилизации дисперсий полиэлектролитами фактически не разработана, несмотря на их широкое использование в ряде технологий в качестве эффективных стабилизаторов (особенно в смеси с неионными полимерами).^{56, 61, 62} Причиной этого является как сложность описания специфических взаимодействий в рамках статистических теорий, так и, по-видимому, длительный интерес, который проявляли исследователи к противоположному действию ПЭ на дисперсные системы, а именно, к их агрегативной дестабилизации (флокуляции, коагуляции). Именно это направление, основанное на работах Ла Мера^{63, 64} и Грегори^{65, 66}, интенсивно развивается в настоящее время в исследованиях Барана⁶⁷, Одебера с сотр.^{68–71} и других.

III. Экспериментальное исследование взаимодействия между адсорбционными слоями полимеров

Основной трудностью при интерпретации экспериментальных результатов по исследованию свойств АС полимеров и взаимодействия между АС является отсутствие критерия для распознавания и контроля термодинамического равновесия в полимерсодержащих дисперсных системах. Учитывая конечность времени диффузии макромолекул из раствора на поверхность, а также длительность процесса конформационной перестройки адсорбированной молекулы (в особенности, при сравнительно большой объемной концентрации полимера в растворе), можно найти время, за которое скорость переходных процессов снижается до нуля (т.е. перестает быть экспериментально определяемой величиной). Это время составит несколько часов или дней. Вероятность достижения так называемого «равновесного» состояния в таких системах еще более снижается, если в АС могут происходить процессы структурообразования в результате специфических взаимодействий между макромолекулами.

Другой трудностью экспериментального исследования свойств АС является выбор модельных объектов (как полимеров, так и поверхностей) для дифференцированного изучения влияния физико-химических факторов на процесс адсорбции полимеров. В частности, неконтролируемая полидисперсность полимерных образцов, согласно^{67, 72}, может существенно исказить результаты измерения адсорбции из-за различающейся поверхностной активности макромолекул с малой и большой молекулярными массами. По всей вероятности, адсорбция макромолекул на неподвижных поверхностях (стенках сосудов, лепестках слюды или поверхности кварца при моделировании контактных взаимодействий^{20–23, 41, 42, 52, 73–85}) или коллоидных осадках⁶⁷ может существенно отличаться от процесса адсорбции на частицах золей, участвующих в броуновском движении, как из-за различия в доступности поверхности для молекул, так и из-за гидродинамических эффектов, возникающих при движении частиц. Влияние методов определения адсорбции на ее величину подробно обсуждено в работе⁶⁷.

1. Измерение толщины и профиля плотности адсорбционных слоев полимеров

Как уже отмечалось, современные теории стерической стабилизации дисперсных систем полимерными слоями^{11–23} придают большое значение строению АС макромолекул в его внешней, ориентированной к раствору части. Образованный «хвостами», и в меньшей степени «петлями», этот слой вносит относительно малый вклад в профиль плотности $\varphi(z)$ адсорбционного слоя, однако его роль в обеспечении стабилизации части дисперсной фазы является преобладающей. Стабилизирующая способность этого слоя связывается с взаимным отталкиванием «хвостов» и «петель» при их стерическом контакте (см. рис. 1, а).

К сожалению, число доступных экспериментальных методов, позволяющих определить профиль плотности или толщину внешней части АС, весьма ограничено. К методам, появившимся сравнительно недавно, следует отнести метод малоуглового рассеяния нейтронов,⁸⁶ а также методы измерения контактных взаимодействий между молекулярно гладкими поверхностями слюды^{20, 74, 83} или между жидкими межфазными поверхностями (пузырьками воздуха или каплями масла размером порядка 1 мм) в водных растворах полимеров.⁸⁴ Вместе с тем и другие косвенные методы являются источником весьма ценной информации о структуре АС. Подробный анализ таких методов дан в работах^{5, 7, 67}.

В исследованиях^{41, 42, 52, 53, 74, 79–84, 87–95} проводилось систематическое изучение влияния различных физико-химических факторов на толщину АС полимеров. Все авторы обнаружили, что эффективная толщина АС намного превышает среднеквадратичное расстояние между концами статистического макромолекулярного клубка, т.е. $2R_F$, или двойное значение гидродинамического радиуса R_h макромолекулы, что согласуется с представлениями, развитыми в теориях стерической стабилизации^{11–23} относительно строения АС (о взаимном отталкивании между «хвостами» и «петлями» макромолекулярных цепей в жидкой пленке).

Экспериментальное определение зависимости эффективной толщины АС от молекулярной массы полимера является принципиально важным, поскольку может быть сопоставлено с оценками, вытекающими из теорий стерической стабилизации.

В частности, в работе⁸⁸ для АС поливинилового спирта (ПВС) на частицах латекса полистирола была получена зависимость

$$\delta_{ef} = M^\beta,$$

где $\beta = 1.14$ в интервале $8000 < M < 67000$. В то же время на примере водных эмульсионных пленок, стабилизированных ПВС, было обнаружено,⁹³ что $\beta \approx 0.2$. Это указывает на слабую зависимость δ_{ef} от M . В работе⁹³ было найдено также, что толщина адсорбционного слоя полиэтиленоксида на твердой поверхности, измеренная эллипсометрическим методом, отвечает значению коэффициента β , равному 0.4, что отличается от значения (0.5), предсказываемого теорией Хуве²⁹ и теорией Схейтенса и Флира.^{11, 14} Авторы работы⁹³ интерпретируют полученный результат на основе теории Де Женна,¹⁸ разработанной для термодинамически хороших растворителей, полагая, что размер «хвостов» сравним с размером макромолекулы R_F в объеме раствора и что профиль плотности описывается функцией $\varphi(z) \sim z^{-4/3}$, справедливой для объема раствора. Определив δ_{ef} соотношением

$$\delta_{ef} = \int_0^{R_F} z \varphi(z) dz$$

с учетом $R_F \sim M^{0.6}$ (см.¹⁸), авторы пришли к указанному выше значению β , равному 0.4.

Следует отметить, что согласно¹⁸, величина адсорбции Γ не должна зависеть от молекулярной массы полимера. В связи с этим полученная авторами работы⁹³ зависимость $\delta_{\text{ef}}(M)$ (которая фактически является зависимостью $\Gamma(M)$, поскольку измерялась эллисометрическим методом) противоречит теории Де Женна для хороших растворителей.¹⁸ Поэтому уместно упомянуть приведенное в работе¹⁸ объяснение, согласно которому величина адсорбции Γ может увеличиваться с ростом M , если поверхность адсорбента имеет мозаичную структуру с распределенными «активными» центрами (например, дислокациями) с относительно большой по сравнению со средней энергией связи с сегментами макромолекул.

Эффективная толщина АС полиэтиленоксида на поверхности слюды в термодинамически хорошем растворителе (водном растворе 0.1 N KNO_3 и толуоле) была измерена в работах Клейна с соотр.²³ методом контактных взаимодействий. Полученное значение ($\beta = 0.43 \pm 0.02$) отличается от предсказываемого Де Женном ($\beta = 0.6$) и с учетом ошибки опыта лучше согласуется с теорией Схейтенса и Флира.^{11, 14} Авторы работы²³ показали, что если учесть жесткость динамометра, с помощью которого фиксировался момент контакта двух АС, то достигается хорошее согласие с теорией Де Женна.¹⁸ Клейном с соотр.²² показано, что в случае термодинамически плохого растворителя (система полистирол в циклогексане) $\beta \leq 0.5$. В частности, при выводе зависимости толщины δ_{ef} адсорбционного слоя от молекулярной массы полимера в предельном случае $f_a^* \rightarrow 0$ (f_a^* — максимальная сила, приводящая к отрыву частиц) авторы получили соотношение $\delta_{\text{ef}} \sim M^{0.5}$, в то время как при конечном значении силы адгезии оно имеет вид $\delta_{\text{ef}} \sim M^{0.3}$, что не противоречит ни одной из теорий адсорбции.

Что касается влияния качества растворителя на адсорбцию и толщину адсорбционного слоя, то, как правило, с его ухудшением адсорбция неионных полимеров из водных растворов на гидрофобных поверхностях возрастает.⁷⁰ Это объясняется уменьшением размеров макромолекул, их агрегированием и увеличением энергии адсорбции. В частности, в работах^{90, 92, 97} отмечено увеличение адсорбции полимеров на гидрофобных поверхностях (ПВС на полистироле, и поливинилпирролидона на кремнеземе) при ухудшении качества растворителя. В то же время, в этих работах обнаружено уменьшение толщины АС полимеров δ_{ef} при ухудшении качества растворителей, что противоречит экспериментальным данным по адсорбции полиэтиленоксида, полученным в работе²².

В исследовании⁵² при изучении контактных взаимодействий между пластинами слюды и каплями гептана (радиусом ~ 1 мм) в водных растворах полимеров найдено, что толщина недеформированных АС макромолекул (полиакриловой кислоты (ПАК) и сополимеров акриловой кислоты и винилацетата с различным содержанием ацетатных групп), хотя и превышает размер статистического макромолекулярного клубка в объеме раствора, однако симбатно увеличивается с ростом R_F (например, при увеличении pH и уменьшении ионной силы раствора).

В работе⁸³ было специально изучено влияние времени формирования адсорбционных слоев ПВС на молекулярно гладкой поверхности слюды в водных растворах на толщину δ_{ef} недеформированных АС методом контактных взаимодействий и показано, что δ_{ef} увеличивается во времени со скоростью $\sim 10^{-4}$ нм/с (значение δ_{ef} удваивается приблизительно через 48 ч). При этом внутри АС развиваются процессы структурообразования (гелеобразования), что фиксируется по увеличению их эффективной вязкости (снижению скорости утоньшения пленок).⁸

Структурные изменения в адсорбционных слоях ПВС, развивающиеся во времени и приводящие к увеличению показателя преломления тонких жидких слоев, возникающих при контакте силиконовой сферы с твердой поверхностью в

растворе ПВС, были отмечены в работе⁹⁷, однако авторы не сделали каких-либо определенных выводов о причинах этого явления. В опытах Зоннтага с соотр.^{76, 85} Рабиновича, Дерягина и Чураева,^{73, 98} изучавших контактные взаимодействия между скрещенными нитями в растворах ПВС, изменение толщины АС не могло быть зафиксировано, поскольку данный метод позволял измерить только абсолютную деформацию АС, но не их толщину.⁴⁷ В работах^{2, 91, 99} изучались пенные и эмульсионные пленки, стабилизированные адсорбционные слои ПВС, в частности зависимость толщины таких пленок от разности гидростатического давления ΔP , что позволило выразить расклинивающее давление (стерическую составляющую расклинивающего давления) как функцию ее толщины и оценить толщину недеформированных адсорбционных слоев ПВС в пределе $\Delta P \rightarrow 0$. Наблюдавшееся в этих опытах изменение свойств пленок во времени рассматривалось как следствие незавершенности переходных процессов, осложняющих эксперимент, при этом время выдержки межфазных поверхностей до формирования пленки (время формирования адсорбционных слоев полимеров) выбирали произвольно в пределах 0.5–2 ч. Таким образом, в данных экспериментах не ставилась задача изучения влияния времени формирования адсорбционных слоев ПВС на их толщину или величину адсорбции. Что касается оценки толщины АС полимеров, сформированных на поверхности частиц золей и суспензий, то очевидно, что точность таких оценок существенно ниже точности прямых измерений.^{5, 67} В частности, даже такая интегральная характеристика, как величина адсорбции полимера зависит от способа проведения измерений (скорости перемешивания, способа осаждения дисперсии и т.д.).⁶⁷

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных работ, в которых ставилась цель измерения толщины адсорбционных слоев полимеров или их профиля плотности, показывает, что вывод теорий стерической стабилизации Схейтенса и Флира,^{11–17} а также Де Женна^{18, 19} о строении АС полимеров (существование «хвостов» и «петель» во внешней, ориентированной к раствору части АС, играющих важную роль в стерической стабилизации дисперсий) в основном оправдывается как для неионных полимеров, так и для полиэлектролитов. В то же время следует отметить, что результаты экспериментальной проверки предсказываемых этими теориями зависимостей (например, зависимости толщины АС от молекулярной массы полимера) пока противоречивы. Практически отсутствуют сведения о свойствах АС полимеров в термодинамически плохих растворителях и не выработаны экспериментальные подходы к решению этой проблемы. В частности, как показывают измерения,⁸³ толщина адсорбционных слоев ПВС на молекулярно гладкой поверхности слюды монотонно возрастает во времени, несмотря на то, что водные растворы электролитов являются умеренно хорошими для этого полимера ($\chi = 0.45 \div 0.48$).⁵ По-видимому, для полимеров в термодинамически плохих растворителях рост толщины АС должен быть еще более четко выраженным. В связи с этим экспериментальные методы исследования свойств АС полимеров должны учитывать возможные изменения во времени параметров АС (толщины, реологических свойств и др.) и должны быть ориентированы на их фиксацию.⁵²

2. Стерическое отталкивание между адсорбционными слоями полимеров

Согласно термодинамическим теориям стерической стабилизации,^{11–23} уменьшение толщины жидких пленок, стабилизированных АС полимеров, приводит к увеличению свободной энергии отталкивания между этими АС (рис. 6). Прямое измерение этой энергии как функции толщины пленки H является трудоемкой задачей. Этим объясняется немногочисленность публикаций по данной проблеме. Мы

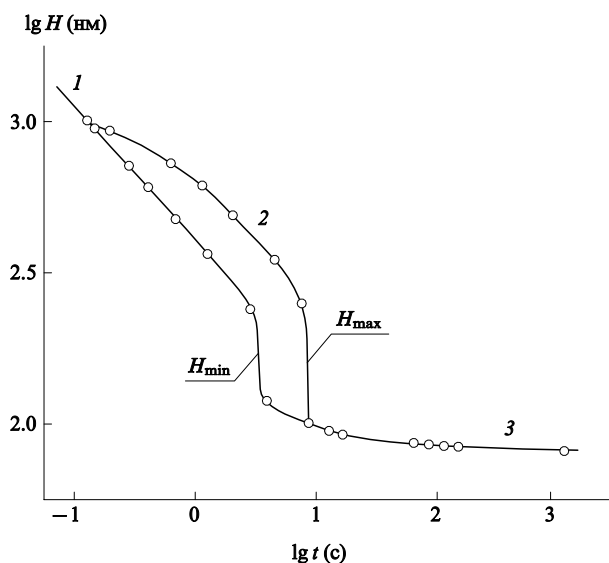


Рис. 6. Кинетическая кривая утоньшения пленки воды, стабилизированной сополимером акриловой кислоты и винилацетата, содержащим 74% ацетатных групп⁵³

проанализируем только те экспериментальные методы, которые позволяют проводить измерение давления P как функции силы контактного давления (в случае контакта твердых поверхностей), или разности гидростатических давлений ΔP (в случае жидких пленок).

Впервые измерения силы отталкивания f_p между искривленными пластинами слюды в растворе полимера (в водном растворе полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярной массой порядка 150 000) как функции ширины зазора между пластинами (H) были проведены Израэлашвили с сотр.⁷⁴ Авторы обнаружили, что через 2 ч после выдерживания образцов в растворе, толщина пленки (двойная толщина недеформированных АС) достигала 300 нм, причем в этой области сила отталкивания увеличивалась экспоненциально при уменьшении H . В области 10–150 нм сила f_p зависела от скорости сжатия пластин, причем были отмечены гистерезисные явления (толщина АС после нагружения не восстанавливалась до первоначального значения). И, наконец, в области < 5 нм наблюдалось резкое увеличение силы отталкивания, которое сопровождалось вытеснением полимера из зазора и появлением силы сцепления в результате «мостикообразования».

Основные выводы, вытекающие из работы⁷⁴, могут быть сформулированы следующим образом: 1) адсорбция ПЭО в умеренно хорошем растворителе (параметр Флори–Хаггинса $\chi = 0.45 \div 0.48$)¹⁰⁰ полимолекулярна, поскольку авторы обнаружили непрерывный рост толщины АС во времени; 2) в адсорбционных слоях ПЭО возникает гелеобразная структура, время эластической деформации которой после сжатия превосходит характерное время разгрузки образцов, что приводит к гистерезисным явлениям; 3) достижение в экспериментах значений толщин пленок $H < 5$ нм свидетельствует об отсутствии в растворе ПЭО загрязнений в виде частиц пыли и микрогеля.

Клейн и Лакхэм⁴¹ повторили на аналогичной установке измерения деформационных свойств АС ПЭО в водном растворе 0.1 N KNO_3 . Образцы ПЭО имели молекулярную массу $4 \cdot 10^4$ и $1.6 \cdot 10^5$, время формирования АС полимеров превышало 16 ч (вместо 2 ч в работе⁷⁴). Основные выводы работы⁴¹ следующие: 1) адсорбция ПЭО на поверхности слюды мономолекулярна; 2) адсорбция ПЭО необратима, т.е. реализуется так называемое «ограниченное» равновесие между раствором полимера и АС (в работе⁷⁴ допускалось «полное» равновесие, поскольку макромолекулы вытеснялись из зазора при его утоньшении до < 5 нм); 3) не допус-

кается возможность образования гелеобразной структуры в АС; 4) при сжатии пластин слюды была достигнута область $H \approx 6$ нм, однако адгезии между АС полимера обнаружено не было (в отличие от работы⁷⁴, в которой описано возникновение силы сцепления между адсорбционными слоями ПЭО при толщине зазора < 5 нм).

Клейн и Лакхэм⁴¹ констатируют хорошее согласие результатов измерения энергии взаимодействия между АС полимеров с полученными с помощью теории стерической стабилизации, разработанной Де Женном¹⁹ для термодинамически хороших растворителей. Удельная свободная энергия отталкивания в функции толщины пленки $\Delta F(H)$ находилась согласно соотношению $\Delta F(H) \sim f_p/R$, где R — радиус кривизны поверхности. Полагая, что в области слабого перекрытия АС ($H \approx 80$ нм) эффект взаимного отталкивания между АС связан с увеличением осмотического давления в контактной зоне, причем $\Delta F(H) \sim V/\pi$, где $V = 2\delta - H$ (δ — толщина недеформированных АС, V — объем взаимного перекрытия АС, π — избыточное осмотическое давление), авторы выразили π через профиль плотности $\phi(H)$ сегментов в контактной области (который, согласно¹⁹, подчиняется зависимости $\phi(H) \sim \exp(-H/2\zeta)$, где ζ — корреляционная длина),

$$\pi \sim \nu \phi^2(H) \sim \exp\left(\frac{-H}{\zeta}\right).$$

Тогда

$$\Delta F(H) \sim (2\delta - H) \exp\left(\frac{-H}{\zeta}\right),$$

и параметр $\Delta = \partial(\lg \Delta F(H))/\partial(\lg H) = -H/(2\delta - H) - H/\zeta$. В области незначительного перекрытия АС имеет место неравенство $H \leq 2\delta$, и параметр Δ отрицателен, причем $\Delta \rightarrow -\infty$ при $H \rightarrow 2\delta$. Именно такой закон изменения Δ был найден в работе⁴¹ в случае хорошего растворителя в области слабого перекрытия адсорбционных слоев ПЭО.

Напротив, в области сильного перекрытия АС, т.е. в области $H < 10$ нм, имеет место следующая зависимость (в предположении постоянства адсорбции полимера):¹⁹

$$\phi(H) \sim H^{-1},$$

откуда вытекает

$$\pi \sim \phi^2 \sim H^{-2},$$

что приводит к зависимости

$$\Delta F(H) \sim H^{-1},$$

которая зафиксирована экспериментально.

Клейн и Лакхэм⁴¹ также обнаружили гистерезис на кривой $\Delta F(H)$ в цикле нагружение–разгрузка, причем величина $\Delta F(H)$ при разгрузке была меньше, чем при нагружении и оставалась всегда положительной (т.е. адгезия между АС не наблюдалась).

В работе⁸³ проведены измерения кривых течения $H(t)$ пленок водных растворов ПВС при сжатии пластин слюды последовательно увеличивавшимися силами f_p . При скачкообразном увеличении f_p утоньшение пленки с измеримой скоростью продолжалось даже через 10^3 с наблюдения, хотя деформация в основном завершалась через 100–200 с под действием постоянной силы f_p . При скачкообразном уменьшении силы f_p до нового постоянного значения толщина пленки релаксировала до предыдущего значения в течение $\sim 10^3$ с для адсорбционных слоев ПВС, сформированных за время $t_f > 10^5$ с. Релаксация отсутствовала при $t_f < 10^3$ с. Как отмечалось в работе⁵², полученные экспериментальные зави-

симости $\Delta F(H)$ плохо коррелируют с теоретическими зависимостями $\Delta F(H) \sim (2\delta - H)\exp(-H/\zeta)$ и $\Delta F(H) \sim H^{-1}$ для слабого и сильного перекрытий адсорбционных слоев соответственно в термодинамически хорошем растворителе.¹⁹ Наилучшая сходимость наблюдается для АС, сформированных за время $t_f > 10^4$ с, в случае слабого перекрытия АС, если формально выбрать параметры $\delta = 80$ нм и $\zeta = 7$ нм. Отметим, что значение $\delta = 80$ нм намного превышает величину $\delta = 35$ нм, отвечающую силе контактного взаимодействия $f_p \approx 10^{-8}$ Н, т.е. точности измерения силы в этих экспериментах.

Отмечалось также,^{52, 83} что для степени перекрытия, соответствующего толщине пленки $H > 40$ нм (при $t_f \sim 10^4$ с) кривые $\Delta F(H)$ удовлетворительно описываются на основе теории ХФО[†] (см.²⁷). В этих же работах была предпринята попытка описания деформации адсорбционных слоев ПВС методами реологии на основе упрощенного решения контактной задачи Герца^{101, 102}

$$\frac{f_p}{R} = 0.75 E \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^{5/2} (R + \delta)^{1/2}, \quad (21)$$

где E — эффективный модуль эластического сжатия АС полимера.

Показано, что ни одна из теоретических кривых, построенных по уравнению (21) не описывает экспериментальную зависимость во всей области перекрытия адсорбционных слоев. Однако при формальном допущении, что слой не является однородным по толщине, для каждого значения толщины δ можно на основании уравнения (21) вычислить значение соответствующего модуля эластичности. Для адсорбционных слоев ПВС, для которых $\epsilon_{\text{ПВС}} = 0.1\%$, $\kappa_{\text{КСЛ}} = 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $t_f \geq 2.2 \cdot 10^4$ с, были получены следующие значения E , Па: $4.2 \cdot 10^3$, $2.0 \cdot 10^5$, $2.5 \cdot 10^6$ для значений δ , равных соответственно 50, 30 и 20 нм.

Таким образом, возникает представление о градиенте эластических свойств АС полимеров, причиной которого может быть или градиент плотности сегментов полимера вблизи поверхности, или градиент объемной плотности числа контактов между сегментами, ответственными за образование гелеобразной структуры внутри АС.

Исследованию взаимодействия между АС полимеров в термодинамически плохих растворителях посвящены работы Клейна с сотр.,^{20, 41} изучавших систему полистирол–циклогексан. Авторы отмечают существование равновесного минимума на кривой $\Delta F(H)$ (или $\Pi(H)$, см. рис. 5, б), глубина которого составляет 10^{-3} Дж $\cdot$ м $^{-2}$. При взаимном поджиме пластин слюды между АС возникает сильное отталкивание.

Изучению стерического взаимодействия между АС полимеров в свободных эмульсионных и пенных пленках посвящены экспериментальные работы^{89, 91, 99}. В этих работах толщину пленок H определяли интерферометрическим методом и изучали изменение H как функцию разности гидростатического давления ΔP (которое в равновесных условиях равно расклинивающему давлению в пленке). В частности, обнаружено,⁹¹ что зависимость расклинивающего давления Π от деформации линейна вплоть до значений $\Delta H/H \approx 0.3$ при сжатии пленки гидростатическим давлением, что несколько отличается от зависимости $\Pi \sim \exp(-H/\zeta)$, предсказываемой для хороших растворителей при малой степени перекрытия АС.¹⁹

Стерическое взаимодействие между адсорбционными слоями полимеров в микроскопических пенных и эмульсионных пленках (размером порядка 100 мкм), возникающих между пузырьками воздуха или каплями жидкости в растворе полимера, изучалось в работах^{52, 53, 96, 103}. В частности,

показано, что при скачкообразном нагружении двух жидких или газообразных частиц радиусом ~ 1 мм постоянной силой поджима f_p наблюдаются три характерных участка на кривой утоньшения жидкой пленки между частицами $H(t)$ (см. рис. 6). На первом участке (в области $H \sim 1$ мкм) форма сближающихся поверхностей остается сферической (что фиксируется по интерференционному изображению пленки в отраженном свете), и утоньшение пленки может быть описано уравнением Тэйлора для течения среды постоянной вязкости η из зазора между двумя недеформируемыми сферами радиусом R (см.⁵²).

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{4 f_p H}{3\pi R^2 \eta}. \quad (22)$$

Значение η , оцененное по формуле (22), хорошо согласуется со значением объемной вязкости растворов полимеров.^{52, 53}

На втором участке (в области $H < 1$ мкм) наблюдается уплощение сферической поверхности капель и образование линзоподобных утолщений («димплов») в центре круглых пленок, из которых раствор полимера вытекает через зазор толщиной $H_{\min}$ на периферию пленок.

И, наконец, при практически полном уплощении «димпла» наступает третья стадия утоньшения пленки, происходящая на фоне стерического взаимодействия между АС макромолекул с переменной эффективной вязкостью со скоростью порядка $10^{-2} - 10^{-1}$ нм $\cdot$ с $^{-1}$ (см.^{52, 53}). Для описания деформации элемента плоской пленки предложено использовать реологическую модель Кельвина, образованную параллельно соединенными эластичным (E_K) и вязким (η_K) элементами, согласно которой

$$\Delta P = E_K \varepsilon + \eta_K \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (23)$$

где $\varepsilon = (H_0 - H)/H_0$ — относительная деформация пленки, H — толщина пленки, H_0 — эффективная толщина недеформированной пленки, т.е. толщина пленки при $\Delta P = 0$. Решением уравнения (23) является уравнение

$$H(t) = H_0 \left[1 - \frac{\Delta P}{\eta_K} \tau \left(1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right) \right], \quad (24)$$

в котором $\tau = \eta_K/E_K$. Несмотря на то, что уравнение (24) не описывает экспериментальные кривые утоньшения пленки $H(t)$ на третьей стадии утоньшения, тем не менее, формальное применение этого уравнения для описания отдельных участков кривой $H(t)$ позволяет определить реологические параметры E_K и η_K в функции толщины пленки.

В работах^{52, 53} найдено, что модуль эластичности адсорбционных слоев ПВС изменяется в пределах от 100 до 500 Па, что свидетельствует об относительно низком значении плотности сегментов в области толщин пленки от 90 до 75 нм. Согласно теориям стерической стабилизации,^{11–23} такие относительно низкие значения модуля эластичности, а следовательно, и свободной энергии взаимного отталкивания между АС макромолекул, характерны для объемной плотности сегментов, которая не намного превышает объемную плотность полимера в растворе, и могут быть обеспечены энтропийной составляющей расклинивающего давления, обусловленной эффектом ограничения объема макромолекул (в терминах теории ХФО²⁷).

Характерной особенностью зависимости вязкости η_K от толщины пленки H является скачкообразное увеличение η_K в относительно узком интервале изменения толщины пленки (рис. 7). Значение H_0 можно рассматривать как толщину пленки, образованной практически недеформированными адсорбционными слоями полимера. Эффективное значение вязкости η_0 , вычисленное по соотношению

[†] Вернее на основе варианта теории ХФО, основанного на предположении об экспоненциальном распределении сегментов по плотности при удалении от поверхности.

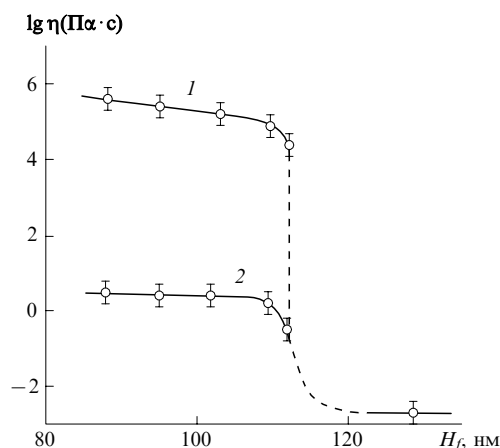


Рис. 7. Зависимости η_k (1) и η_0 (2) водной пленки, стабилизированной ПВС, от ее толщины H_f

$$\eta_k = \frac{3}{2} \frac{r_0^2 H_0}{H^3} \eta_0,$$

отвечающему модели плоскопараллельных дисков, также увеличивается в указанном выше интервале изменения толщины пленки, но только на 2–3 порядка (см. рис. 7). К сожалению, полученная оценка η_0 не позволяет сделать однозначных выводов относительно структуры области стерического контакта между АС макромолекул. Например, указанная выше оценка η_0 может быть получена в предположении, что в центральной области пленки существует слой практически свободно вытекающей дисперсионной среды толщиной ~ 10 нм.⁵² Допуская, что в этот слой проникают «хвосты» и «петли» макромолекул, которые производят положительное расклинивающее давление в пленке, мы вынуждены будем учитывать гидродинамическое сопротивление сегментов вытеканию жидкой среды, т.е. допустить, что толщина слоя, в котором имеет место интенсивное течение жидкости, значительно больше 10 нм.

В работах^{53,96} была впервые предпринята попытка определить удельную свободную энергию взаимодействия $\Delta F(H_f)$ в пленке толщиной H_f , стабилизированной полимерами, по соотношению

$$\Delta F(H_f) \simeq \Delta P(H_{\min} - H_f), \quad (25)$$

где $H_{\min}$ — минимальная толщина идеализированного профиля, который можно получить экстраполяцией профиля поверхности постоянной средней кривизны в области объемного мениска на переходную область пленки.²⁶ Было показано, что положительная величина $\Delta H_{\min} - H_f$ не превышает 4–6 нм, что позволило получить верхний предел для $\Delta F(H_f)$: $4 \cdot 10^{-7}$ для ПВС (см.⁹⁶) и $1.5 \cdot 10^{-7}$ Дж $\cdot$ м⁻² для ПАК.⁵³ Найденные значения для $\Delta F(H_f)$ согласуются с представлениями теорий стерической стабилизации о взаимодействии между АС полимеров в жидких пленках.

3. Адгезия между адсорбционными слоями полимеров в жидких пленках

Возникновение адгезии между АС макромолекул в термодинамически плохих растворителях предсказывается всеми теориями стерической стабилизации^{11–19} и подтверждается прямыми измерениями сил сцепления между пластинами слюды в растворах полимеров.^{20–23}

В случае термодинамически хороших растворителей теории стерической стабилизации предсказывают взаимное отталкивание между АС полимеров при высокой степени заполнения АС и в предположении ограниченного термо-

динамического равновесия (постоянство величины адсорбции полимера в зоне стерического контакта между двумя АС в пленке, т.е. отсутствие десорбции макромолекул при сжатии двух АС). В случае полного термодинамического равновесия эти теории предсказывают взаимное притяжение между АС в хороших растворителях.

Результаты прямых измерений сил сцепления между АС полимеров в хороших растворителях противоречивы. Как отмечалось выше, Клейн и Лакхэм,⁴¹ не обнаружили сил сцепления между адсорбционными слоями ПЭО. В то же время Израэлашвили с сотр.⁷⁴ для АС того же полимера обнаружил значительные силы адгезии при сближении поверхностей слюды на расстояние порядка 5 нм. В работах^{73,85,98} указывается на отсутствие адгезии между адсорбционными слоями ПВС, сформированных на молекулярно гладких поверхностях кварцевых нитей. Значительные силы адгезии обнаружены между адсорбционными слоями ПВС, сформированных на поверхности слюды,^{8,52,78,83} а также на других твердых и жидких межфазных поверхностях.^{104,105} В работах^{8,52,57,106} проведено систематическое изучение влияния различных физико-химических факторов на величину силы адгезии между двумя пузырьками воздуха и каплями гептана в водных растворах ПВС.

Высококонцентрированные эмульсии масла (гептана) в воде, стабилизированные ПВС, после их седиментации в центрифуге приобретают конечное значение пластической прочности на сдвиг P_s (см.^{8,9,52,57}). Положим, что оценка пластической прочности может быть проведена согласно соотношению

$$P_s \simeq n \bar{f}_a^*, \quad (26)$$

Здесь n — поверхностная плотность разрушенных контактов в плоскости сдвига, равная $\sim 1/\bar{R}^2$ ($\bar{R}$ — средний радиус капля эмульсии), $\bar{f}_a^*$ — средняя сила адгезии между каплями эмульсии, которая, согласно теории адгезии жидких частиц,¹⁰⁷ представляется в виде

$$\bar{f}_a^* = \pi v_a \bar{R} \Delta F_a, \quad (27)$$

где v_a — параметр, зависящий от капиллярного давления и формы профиля расклинивающего давления и изменяющийся в пределах от 0.5 до 1, $\Delta F_a = \Delta F(H_f)$ — удельная свободная энергия адгезии в жидкой эмульсионной пленке толщиной H_f , возникающей между каплями эмульсии. С учетом выражений (26) и (27) получим соотношение^{8,9}

$$P_s \simeq \frac{\Delta F_a}{\bar{R}}. \quad (28)$$

Оценка величины ΔF_a , проведенная согласно соотношению (27) по измеренным значениям пластической прочности высококонцентрированных эмульсий, приводит к значениям порядка $-10^{-5} \div -10^{-4}$ Дж $\cdot$ м⁻² (см.^{8–10,52,57}).

Следует отметить, что пластическая прочность высококонцентрированных эмульсий измеряется хотя и при малой, но конечной относительной скорости сдвига. При этом разрушение адгезионных контактов между каплями эмульсии, а также возникновение новых контактов происходят за конечное время. Таким образом, вычисленное по соотношению (26) значение силы адгезии $\bar{f}_a^*$ нельзя считать равновесной силой адгезии, так же как и вычисленное по соотношению (28) значение ΔF_a нельзя считать равновесным значением удельной свободной энергии адгезии. Следует ожидать (что и наблюдается в действительности)^{52,78,83} уменьшения силы сцепления между каплями эмульсии при уменьшении скорости сдвига, т.е. при снижении скорости, приложенной к каплям отрывающей нагрузки

$$\dot{f}_a = \frac{df_a}{dt}.$$

Эта область на реологической кривой отвечает ползучести. Само явление ползучести характерно не только для дисперсных систем, стабилизированных АС полимеров (взаимодействующих за счет близкодействующих сил, включая гидрофобные взаимодействия, образование водородных связей), но и для высококонцентрированных дисперсий с контактами коагуляционного типа между частицами, взаимодействующими с помощью молекулярных и электрических сил.

При уменьшении размеров частиц, т.е. при снижении потенциальной энергии взаимодействия между частицами до уровня, сравнимого с kT , разрушение адгезионной связи между частицами будет иметь термофлуктуационную природу и носить вероятностный характер.¹⁰⁸ Сказанное справедливо также для разрушения адгезионного контакта между двумя АС макромолекул, когда дискретные связи между «активными» функциональными группами при приложении отрывающего давления разрушаются не одновременно. При этом следует ожидать, что сила адгезии между частицами, покрытыми АС полимеров, будет зависеть от скорости приложения отрывающего давления P_a , уменьшаясь при уменьшении dP_a/dt .

Этот эффект был обнаружен при измерении силы сцепления между двумя пластинами слюды в растворе ПВС при контролируемой скорости увеличения отрывающей нагрузки до значения $\dot{f}_a \leq 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{52, 78, 83}). Кроме того, в этих экспериментах измерялось время t_a до разрушения адгезионного контакта при приложении к пластинам постоянной отрывающей нагрузки, и было обнаружено, что t_a снижается с ростом $\dot{f}_a^*$ (рис. 8). Для описания зависимости $t_a(\dot{f}_a)$ в предположении применимости термофлуктуационного механизма разрушения адгезионного контакта между поверхностями, было применено соотношение^{108, 109}

$$t_a = t_0 \exp \left[\frac{E_a - \gamma P_a}{kT} \right], \quad (29)$$

где t_0 — постоянный параметр, E_a — энергия активации разрушения связи, γ — активационный объем разрушения, $P_a = f_a/A$ — давление отрыва (A — площадь контакта).

Полученное значение $\gamma \simeq 500 \text{ нм}^3$ в работах^{52, 78, 83} интерпретировали как объем, приходящийся на одну ацетатную группу в макромолекуле ПВС (содержание остаточных ацетатных групп в использованном образце ПВС составляло $\sim 1\%$).

Было отмечено, что объем γ в 100 раз меньше объема одной макромолекулы и в 100 раз больше объема, приходя-

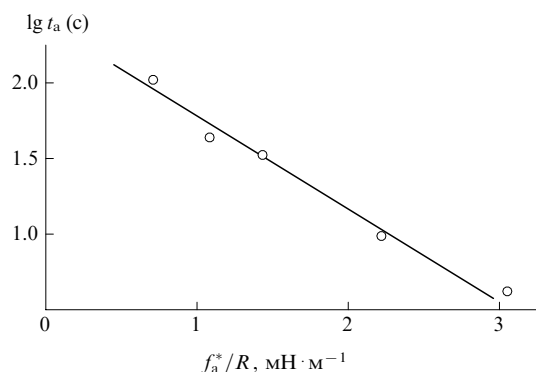


Рис. 8. Зависимость времени разрушения контакта t_a между пластинами слюды в водном растворе ПВС от отрывающей силы f_a^*/R (см.⁸³)

щегося на одну гидроксильную группу. Отметим также, что значение энергии активации E_a , полученное по температурной зависимости силы адгезии f_a^* между адсорбционными слоями ПВС, составляет $(0.1-0.4) \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ (см.^{8, 52}), т.е. является величиной порядка kT , что согласуется с представлением о термофлуктуационном характере разрушения адгезионной связи между АС полимера.

В работах^{9, 52, 57} обращается внимание на методические трудности измерения и определения удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta F(H_f)$ между АС полимеров, обусловленной короткодействующими силами между связями, разрушающимися неодновременно, а также дальнедействующими силами эластического сжатия АС при их поджиге. В частности, при сжатии двух АС в пленке соответствующую работу эластического сжатия макромолекул можно условно отнести к разделяющей поверхности жидкой пленки и считать, что межфазное натяжение σ_0 возрастает на величину $\Delta F(H_f)$, которая может быть найдена для профиля пленки с помощью соотношения (25). Положительный знак $\Delta F(H_f)$ соответствует дальнедействующим силам взаимного отталкивания между межфазными поверхностями в пленке, содержащими эластически сжатые АС. При этом, если в области стерического контакта между АС макромолекул имеет место специфическое взаимодействие (гидрофобные взаимодействия, образование водородных связей, электростатическое взаимодействие между разноименно заряженными функциональными группами), приводящее к снижению свободной энергии, то в силу короткодействия этих взаимодействий такое снижение свободной энергии может практически не отразиться на форме профиля пленки. В экспериментах по прямому измерению сил контактного взаимодействия в цикле сжатия пластин слюды^{41, 74, 83} или кварцевых нитей^{73, 85, 98} снижение свободной энергии также не будет зафиксировано на фоне действия дальнедействующих сил отталкивания между эластически сжатыми АС макромолекул.

Однако при разведении образцов специфические короткодействующие взаимодействия приведут к эластическому растяжению макромолекул в АС, что формально превратит эти взаимодействия в «дальнедействующие», поскольку деформированные макромолекулы в АС вызовут деформацию межфазной поверхности и придадут профилю пленки характерную форму «шейки», т.е. возникнет конечный контактный угол. Формальное применение формулы (25) в этом случае приведет к отрицательным значениям $\Delta F(H_f)$. В то же время величина этого эффекта, т.е. значение отрицательной энергии $\Delta F(H_f)$, будет зависеть от соотношения между скоростью изменения внешнего воздействия и скоростью релаксационных процессов в АС полимеров. Поскольку специфические взаимодействия, будучи короткодействующими, не могут быть отнесены к разделяющим поверхностям пленки, то на изотерме расклинивающего давления (см. рис. 5, 6) соответствующая им составляющая условно изображена пунктиром.^{8, 9, 52}

IV. Заключение

Развитые в работах^{8-10, 52, 57} представления о механизме взаимодействия между АС макромолекул обосновывают необходимость при экспериментальном изучении стерического взаимодействия между АС полимеров обращать внимание на кинетические факторы, такие как время старения АС (время формирования АС), время формирования стерического контакта между двумя АС, скорость приложения отрывающей нагрузки при разрушении адгезионного контакта между АС и т.д. Такая необходимость связана с тем, что в теориях стерической стабилизации¹¹⁻¹⁹ вопрос о выборе «ограниченного» или «полного» равновесия в системе двух взаимодействующих АС (см. Введение) решается произвольно, поскольку отсутствует критерий выбора типа равновесия при описании стерического взаимодействия между

АС полимеров. Но выбор типа равновесия существенно сказывается на выводах, вытекающих из этих теорий, относительно устойчивости стерически стабилизированных дисперсий, поскольку, как уже отмечалось, в случае термодинамически хороших растворителей эти теории предсказывают возникновение сил адгезии между АС полимеров в предположении «полного» равновесия и отсутствие таких сил в предположении «ограниченного» равновесия.

По-видимому, оптимальным в данной ситуации следует считать подход, основанный на предположении, что при увеличении времени формирования АС или стерического контакта между АС полимеров «ограниченное» равновесие будет стремиться к «полному», что приведет к возрастанию сил сцепления между частицами, покрытыми АС, и к снижению агрегативной устойчивости дисперсий. Аналогично этому при снижении скорости увеличения отрывающей силы возникнут условия для реализации «полного» равновесия между взаимодействующими АС макромолекулами, и сила адгезии между частицами будет тем меньше, чем более выраженным будет это равновесие. В предельном случае «полного» равновесия сила адгезии между частицами полимеров, покрытыми АС, в термодинамически хорошем растворителе, будет равна нулю, как и предсказывается теориями стерической стабилизации.^{11–19}

Изложенные представления были положены в основу интерпретации результатов экспериментов по измерению реологических свойств высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных адсорбционными слоями ПВС. Возникновение пластической прочности у эмульсий, стабилизированных полимером, для которого водные растворы электролитов являются термодинамически хорошими растворителями, а также рост этой прочности с ростом времени центрифугирования^{9,57} могут быть объяснены только на основе учета конечного времени перехода системы от «ограниченного» к «полному» термодинамическому равновесию. Учет в рамках теорий стерической стабилизации кинетического фактора, характеризующего достижение системой двух взаимодействующих АС макромолекул «полного» равновесия, который может быть определен экспериментально, позволит приблизить теории стерической стабилизации к описанию реальных неравновесных процессов в полимерсодержащих дисперсных системах.

Литература

- W.Heller, Th.Pugh. *J. Polym. Sci.*, **47**, 203 (1960)
- T.Van Vliet. Ph.D. Thesis. Landbouwhogeschool, Wageningen, Netherlands, **77–1**, 1977
- B.Vincent. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 193 (1974)
- B.Vincent, S.Whittington. In *Surface and Colloid Science. V.12*. Academic Press, London, 1982. P.1
- Th.F.Tadros. In *The Effect of Polymers on Dispersion Properties*. (Ed. Th.Tadros). Academic Press, London, 1982. P.38
- Th.F.Tadros. In *Thin Liquid Films. Fundamentals and Applications*. (Ed. I.B.Ivanov). Marcel Dekker, New York; Basel, 1988. P.331
- V.G.Babak. *Physicochemistry of Microscopic Liquid Films Stabilized by Polymers. Thermodynamics of Contact Interaction in Liquid Media*. Ural University Press, Sverdlovsk, 1988
- V.G.Babak. *Langmuir*, **3**, 612 (1988)
- V.G.Babak. *Colloid. Surf.*, **30**, 307 (1988)
- V.G.Babak. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89 (22)**, 4059 (1993)
- J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1619 (1979)
- J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980)
- G.J.Fleer, J.M.H.M.Scheutjens. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 341 (1982)
- J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 361 (1982)
- J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *Macromolecules*, **18**, 1882 (1985)
- G.J.Fleer, J.M.H.M.Scheutjens. *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 504 (1986)
- Й.Ликлема, Г.Й.Флир, Й.М.Г.М.Схейтенс. *Коллоид. журн.*, **49**, 211 (1987)
- P.G.DeGennes. *Macromolecules*, **14**, 1637 (1981)
- P.G.DeGennes. *Macromolecules*, **15**, 492 (1982)
- J.Klein. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 101 (1982)
- J.Klein, P.Pincus. *Macromolecules*, **15**, 1129 (1982)
- K.Ingersent, J.Klein, P.Pincus. *Macromolecules*, **19**, 1374 (1986)
- J.Klein, P.F.Luckham. *Macromolecules*, **19**, 2007 (1986)
- J.W.Cahn. *J. Chem. Phys.*, **66**, 3667 (1977)
- В.Г.Бабак. *Успехи химии*, **62**, 14 (1993)
- В.Г.Бабак. *Успехи химии*, **62**, 747 (1993)
- F.Th.Hesselink, A.Vrij, J.Ph.G.Overbeck. *J. Chem. Phys.*, **75**, 2094 (1971)
- E.A.Di Marzio, R.J.Rubin. *J. Chem. Phys.*, **55**, 4318 (1971)
- C.A.J.Hoeve. *J. Polym. Sci.*, **30**, 361 (1970)
- E.Helfand, Y.Pagani. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972)
- S.Levine, M.M.Tomlinson, K.Robinson. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **65**, 202 (1978)
- E.A.Di Marzio. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2101 (1965)
- E.A.Di Marzio, F.L.McCrackin. *J. Chem. Phys.*, **43**, 539 (1965)
- R.J.Roe. *J. Chem. Phys.*, **43**, 1591 (1965)
- R.J.Roe. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4264 (1966)
- C.A.J.Hoeve, E.A.Di Marzio, P.Peyser. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2558 (1965)
- C.A.J.Hoeve. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3007 (1965)
- П.Флори. *Статистическая механика цепных молекул*. (Под ред. М.В.Волькенштейна). Мир, Москва, 1971
- P.G.DeGennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, London, 1979
- J.Klein. *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 305 (1986)
- J.Klein, P.F.Luckham. *Macromolecules*, **17**, 1041 (1984)
- J.Klein. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 99 (1983)
- F.Th.Hesselink. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **37**, 317 (1972)
- F.Th.Hesselink. *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 448 (1977)
- Н.М.Соболева, А.А.Баран. *Укр. хим. журн.*, **49**, 1160 (1983)
- Y.Ishimuro, K.Ueberreiter. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 928 (1980)
- Y.Ishimuro, K.Ueberreiter. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 1052 (1980)
- M.Yacobi, A.Ben-Naim. *J. Solution Chem.*, **2**, 425 (1973)
- В.А.Пчелин. *Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах*. Знание, Москва, 1976
- J.M.G.Lankveld, J.Lykema. *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 454 (1972)
- Р.А.Кульман. *Макромолекулы на границе раздела фаз*. Наукова думка, Киев, 1976
- V.G.Babak. *Physicochemistry of Microscopic Liquid Films Stabilized by Polymers. Modelling of Contact Interaction in Polymer-containing Disperse Systems*. Ural University Press, Sverdlovsk, 1988
- V.G.Babak, R.A.Monisova. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **6**, 539 (1985)
- В.Г.Бабак. *Коллоид. журн.*, **48**, 124 (1986)
- В.Г.Бабак, Р.А.Монисова, В.И.Нестерова, Н.В.Мейя, Н.А.Круглова. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 1151 (1986)
- В.Г.Бабак. *Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования*. Урал. ун-т, Свердловск, 1991
- V.G.Babak. *Food Hydrocolloids*, **6**, 45 (1992)
- D.E.Graham, M.C.Phillips. *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 403 (1979)
- E.Dickinson, B.S.Murray, G.Stainsby. In *Advances in Food Emulsions and Foams*. (Eds E.Dickinson, G.Stainsby). Elsevier, London, 1988. P.123
- E.Tornberg, A.Olsson, K.Persson. In *Food Emulsions*. (Eds K.Larsson, S.E.Friberg). Marcel Dekker, New York, 1990. P.247
- M.H.Gutcho. In *Microcapsules and Microencapsulation Technique*. Noyes Data Corp., New Jersey, 1976. P.350
- Biomedical Applications of Microencapsulation* (Ed. F.Lim). CRC Press, Boca Raton, 1984
- V.K.La Mer, T.W.Healy. *Rev. Pure Appl. Chem.*, **13**, 112 (1963)
- V.K.La Mer. *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 248 (1966)
- J.Gregory. *Trans Faraday Soc.*, **65**, 2260 (1969)
- J.Gregory. *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 448 (1973)
- А.А.Баран. *Полимерсодержащие дисперсные системы*. Наукова думка, Киев, 1986
- R.Audebert, T.K.Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 459 (1987)

69. G.Durand-Piana, F.Lafuma, R.Audebert. *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 474 (1987)
70. S.Vaslin-Reinmann, F.Lafuma, R.Audebert. *J. Colloid Interface Sci.*, **268**, 476 (1990)
71. A.Guyot, R.Audebert, R.Bodet, B.Cabane, F.Lafuma, R.Jullien, E.Pefferkorn, C.Pichot, A.Revillon, R.Varoqui. *J. Chim. Phys.*, **87**, 1859 (1990)
72. M.A.Cohen Stuart, J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *J. Polym. Sci.*, **18**, 559 (1980)
73. Я.И.Рабинович, Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев. *Докл. АН СССР*, **233**, 349 (1977)
74. J.N.Israelachvili, R.K.Tandon, L.R.White. *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 430 (1980)
75. K.Mühle, H.Domasch. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 1391 (1980)
76. H.Sonntag, B.Ehmke, R.Miller. In *The Effect of Polymers on Dispersion Properties*. (Ed. Th.F.Tadros). Academic Press, London; New York, 1982. P.423
77. H.Domasch, K.Mühle. *Chem. Techn.*, **34**, 360 (1982)
78. В.Г.Бабак, В.Н.Соколов, Е.В.Свешникова, В.И.Осипов. *Инж. геология*, **4**, 57 (1984)
79. J.Klein, P.F.Luckham. *Nature*, **308**, 836 (1984)
80. J.Klein, P.F.Luckham. *Colloid Surf.*, **10**, 65 (1984)
81. J.N.Israelachvili, M.Tirell, J.Klein, Y.Almog. *Macromolecules*, **18**, 204 (1984)
82. P.F.Luckham, J.Klein. *Macromolecules*, **18**, 721 (1985)
83. В.Г.Бабак. *Коллоид. журн.*, **48**, 641 (1986)
84. J.Klein. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1**, 125 (1986)
85. Th.Götze, H.Sonntag, Y.Rabinovitch. *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 134 (1987)
86. K.G.Barnett, T.Cosgrove, B.Vincent, A.N.Burgess, T.L.Crowley, T.A.King, J.D.Turner, Th.F.Tadros. *Polymer*, **22**, 283 (1981)
87. M.J.Garvey, Th.F.Tadros, B.Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 57 (1974)
88. M.J.Garvey, Th.F.Tadros, B.Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 440 (1976)
89. J.Lyklema, T.Van Vliet. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **65**, 25 (1978)
90. Th.Van den Boomgaard, T.A.King, Th.F.Tadros, H.Tang, B.Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 68 (1978)
91. H.Sonntag, B.Unterberger, S.Zimontovski. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 286 (1979)
92. Th.F.Tadros, B.Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 505 (1979)
93. M.Kawaguchi, K.Hayakawa, A.Takahashi. *Macromolecules*, **16**, 631 (1983)
94. M.Kawaguchi, M.Mikura, A.Takahashi. *Macromolecules*, **17**, 2063 (1984)
95. A.T.Clark, I.D.Robb, R.Smith. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **72**, 1489 (1976)
96. В.Г.Бабак. *Коллоид. журн.*, **47**, 582 (1985)
97. F.W.Cain, R.H.Ottewill, J.R.Smitham. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **65**, 33 (1978)
98. Y.I.Rabinovich, B.V.Derjaguin, N.V.Churaev. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 63 (1982)
99. А.А.Баран. *Теорет. и эксперим. химия*, **15**, 534 (1979)
100. B.Vincent, P.F.Luckham, F.A.Waite. *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 508 (1980)
101. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, Москва, 1965
102. K.Jäkel. *Kolloid Z. – Z. Polym.*, **197**, 143 (1964)
103. В.Г.Бабак, В.А.Бабайцев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29**, 64 (1986)
104. F.V.Vader, H.Dekker. В кн. *Труды 7-го междунар. конгресса по ПАВ*. Внешторгиздат, Москва, 1978. С.691
105. F.V.Vader, H.Dekker. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 377 (1981)
106. V.G.Babak, V.A.Chlenov. *J. Dispersion Sci., Technol.*, **4**, 221 (1983)
107. V.G.Babak. *Colloid Surf.*, **28**, 123 (1987)
108. И.Н.Влодавец, Г.В.Стратулат, В.М.Серб-Сербина. *Докл. АН СССР*, **189**, 1035 (1969)
109. В.Р.Регель, А.И.Слущер, Э.В.Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Наука, Москва, 1974

STERIC STABILISATION OF LIQUID FILMS BY ADSORPTION LAYERS OF MACROMOLECULES

V.G.Babak

Moscow State Correspondence Institute of Food Industry

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

The critical review is given of modern theories of steric stabilisation of polymercontaining disperse systems and of experimental data concerning the study of steric interaction between the adsorption layers of polymers in liquid films.

Bibliography — 109 references.

Received 21st December 1993