

Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений

Н.В.Чураев

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308

Обобщены результаты современных теоретических и экспериментальных исследований различных составляющих дальнедействующих поверхностных сил, определяющих свойства дисперсий, а также смачивающих пленок жидкостей.

Библиография — 113 ссылок.

Оглавление

I. Поверхностные силы	26
II. Влияние электролитов, поверхностно-активных веществ и полимеров на поверхностные силы	30
III. Поверхностные силы в явлениях смачивания	34

I. Поверхностные силы

В течение последних 10–15 лет выполнены многочисленные исследования взаимодействий межфазных поверхностей через тонкие прослойки жидкостей применительно к коллоидам, в том числе к наночастицам и несимметричным системам — смачивающим пленкам. Это направление составляет фундаментальную основу для решения таких технологических задач, как управление свойствами дисперсий и смачиванием, флотацией, процессами водоочистки, а также проблем охраны окружающей среды.

Физикохимия поверхностных явлений рассматривает различные составляющие поверхностных сил и влияние на них модифицирования межфазных поверхностей за счет адсорбции ионов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеров, в том числе полиэлектролитов.

Начнем обсуждение современного состояния этой области физико-химической науки с рассмотрения результатов фундаментальных исследований поверхностных сил, играющих основную роль в условиях, когда расстояние между взаимодействующими частицами или поверхностями соизмеримо с радиусом действия этих сил.

1. Общие замечания

Между конденсированными фазами, разделенными тонкой прослойкой газа или жидкости, проявляются силы притяжения или отталкивания, радиус действия которых намного превосходит длину химических связей. Физическая природа таких дальнедействующих сил различна. Причиной их возникновения могут быть электрические поля заряженных

поверхностей, флуктуационные электромагнитные поля, связанные с движением электронов в атомах и молекулах, и структурные силы, возникающие при перекрывании граничных слоев жидкостей с измененной структурой.¹ Радиус действия этих сил имеет величину того же порядка, что и длина корреляции в объеме жидкости (обычно несколько нанометров). В случае растворов ПАВ и полимеров необходимо дополнительно учитывать стерические силы, возникающие при сближении и перекрывании адсорбционных слоев.²

Действие поверхностных сил и термодинамические свойства тонких прослоек жидкостей между двумя плоскими поверхностями твердых тел принято характеризовать расклинивающим давлением (Π), введенным Дерягиным.³ Эта величина равна разности между давлением P на плоскую жидкую прослойку толщиной h и давлением P_0 в объемной части той же жидкости вне тонкой прослойки в состоянии равновесия

$$\Pi = P - P_0. \quad (1)$$

Однако следует иметь в виду, что давление Π не всегда «расклинивает» прослойку, оно может в зависимости от направления действия поверхностных сил также и «притягивать» поверхности разных фаз.

В случае смачивающих пленок, граничащих с газовой фазой, величина P в выражении (1) представляет атмосферное давление, а величина P_0 характеризует давление в объемной части мениска, в равновесии с которым находится пленка.

Расклинивающее давление $\Pi(h)$ является важнейшим термодинамическим параметром тонкой прослойки (пленки). Рассмотрим равновесно обратимые изменения состояния прослойки, происходящие в результате изменения ее толщины на δh при постоянных температуре T , химических потенциалах μ_i растворенных веществ и давлении P . При этом внешние силы, без которых тонкая прослойка не могла бы находиться в состоянии равновесия, совершают работу, равную приросту термодинамического потенциала Гиббса δG . На основании сказанного выше можно записать

Н.В.Чураев Доктор технических наук, главный научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон: (095) 955–4628.

Область научных интересов: физикохимия поверхностных явлений, дисперсные системы и пористые тела.

Дата поступления 3 июля 2003 г.

$$P(h) = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T,P,\mu}, \quad (2)$$

Зависимость $P(h)$, характеризующая вклад различных составляющих поверхностных сил во взаимодействие поверхностей, называют изотермой расклинивающего давления. Она содержит всю информацию о состоянии системы при заданных температуре, давлении и составе объемного раствора.

Поверхностные силы наиболее заметно проявляются в дисперсных системах, содержащих взвешенные частицы, участвующие в тепловом броуновском движении. В зависимости от поверхностных сил, действующих между частицами, система может быть устойчивой либо образовывать при столкновении частиц слабо связанные флокулы или прочные агрегаты. Более крупные частицы дисперсий оседают (или всплывают) в гравитационном поле, образуя пористые осадки, структура которых зависит от сил, действующих между частицами.

В последнее время в связи с целым рядом практических применений особое внимание привлекают дисперсные системы, частицы которых имеют размеры порядка нескольких нанометров.

Отдельного рассмотрения требуют смачивающие пленки, являющиеся моделью несимметричных систем. Такие тонкие пленки жидкости граничат с одной стороны с конденсированной фазой, а с другой — с фазой собственного пара или с иной несмешивающейся жидкостью.

Теория различных составляющих поверхностных сил развивалась применительно к относительно простому случаю плоских прослоек и пленок. Для перехода к расчетам взаимодействия сферических (и другой формы) частиц используют приближение Дерягина, основанное на интегрировании локальных сил взаимодействия противоположащих «плоских элементарных» участков искривленных поверхностей.⁴ Например, сила F взаимодействия двух одинаковых сферических частиц радиуса r в этом приближении равна

$$F = \pi r G(h), \quad (3)$$

где $G(h)$ — свободная энергия взаимодействия плоских прослоек толщиной h ,

$$G(h) = \int_h^{\infty} P(h) dh. \quad (4)$$

Однако следует иметь в виду, что область применимости приближения Дерягина ограничена толщиной прослоек, много меньшей радиуса частиц. Поэтому для расчета сил и энергии взаимодействия частиц размерами менее 0.1 мкм применяют более сложные решения.^{5–9}

2. Дисперсионные силы

Макроскопическая теория дисперсионных сил, развитая Лифшицем¹⁰ сначала для простого случая притяжения одинаковых плоских поверхностей в вакууме, затем была распространена на более сложные системы в его совместной работе с Дзялошинским и Питаевским.¹¹ Полученное выражение для расклинивающего давления прослоек малой толщины ($h < 15$ нм) имеет следующий вид:

$$P_m = - \frac{A_{132}}{6\pi h^3}, \quad (5a)$$

где

$$A_{132} = \frac{3\hbar}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} d\xi. \quad (5b)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к фазам, ограничивающим плоскую прослойку жидкости 3; $\hbar$ — постоянная Планка. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости соответствующей среды $\epsilon(i\xi)$ берутся на мнимой оси частот.

Качественно такое же решение было получено ранее Гамакером¹² на основе микроскопического подхода. Поэтому константу A_{132} по-прежнему называют константой Гамакера, хотя ее расчет по уравнению (5b) приводит к существенно другим результатам.

Для прослоек толщиной > 40 –50 нм, когда проявляется эффект электромагнитного запаздывания, впервые учтенный Казимиром и Полдером¹³, расклинивающее давление более резко падает с увеличением толщины прослойки h

$$P_m = - \frac{B}{h^4}. \quad (6)$$

В случае диэлектриков значение параметра B зависит от разности диэлектрических констант ϵ_0 взаимодействующих тел и прослойки между ними и составляет $\sim 10^{-25}$ Дж·м. Для металлов значения B примерно на порядок выше.¹

Для расчета дисперсионных сил для промежуточной области расстояний необходимы компьютерные программы.^{14–17} В этом случае результатом вычислений являются не константы Гамакера, а функции $A(h)$, что позволяет расширить область применения уравнения (5a).

Положительные значения A и B отвечают силам притяжения, а отрицательные — силам отталкивания. Значения этих констант и функций $A(h)$ можно найти в монографиях^{1,2}, а также в ряде статей (см., например,^{18–20}). Так, в работе¹⁸ расчеты функций $A(h)$ проведены с использованием уточненных спектральных данных для прослоек воды. В статье¹⁹ приведены значения константы A для сил дисперсионного притяжения через прослойки воды для таких твердых тел, как кремний, кварц, алмаз, слюда, TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaF_2 , LiF , NaCl , KBr и CdS . В работе²⁰ рассчитаны значения константы A и для ряда других неорганических материалов.

Для экспериментальной проверки теории дисперсионных сил были разработаны различные методы, использующие модельные объекты типа линза – плоскость, сфера – сфера и скрещенные цилиндры, сближение которых моделирует контакт частиц дисперсий.

В аппаратах для прямого измерения поверхностных сил, выпускаемых серийно (например, типа Mark), используют покрытые листочками слюды стеклянные цилиндры, скрещенные под углом 90° (см.²¹). Результатом измерений являются зависимости F/R от кратчайшего расстояния H между поверхностями скрещенных цилиндров радиуса R .

Прямую проверку теории дисперсионных сил удалось провести только для взаимодействия модельных тел в вакууме, через прослойки газов и неполярных жидкостей. В случае прослоек водных растворов сравнение с теорией затруднено из-за влияния на результаты измерений, помимо дисперсионных, также электростатических и структурных сил.

В последнее время для исследований поверхностных сил все более широко применяют метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), с помощью которого измеряют силы взаимодействия между закругленным острием или малой сферической частицей (5–10 мкм) и плоской поверхностью. Силу взаимодействия определяют по деформации плоской консольной пружины (кантилевера), к концу которой прикреплен пробная частица. Число публикаций, посвященных применению этого метода, стремительно растет. Однако его используют не столько для проверки теории дисперсионных сил, сколько в более сложных случаях, когда проявляется действие нескольких составляющих поверхностных сил, в том числе электростатических как наиболее дальнедействующих.

3. Электростатические силы

Можно считать, что к настоящему времени теория взаимодействия заряженных частиц достаточно развита.^{1,2,21} Получены решения для случаев постоянства потенциалов (ψ) или постоянства заряда (σ) сближающихся плоских поверхностей. Позднее в теорию вносили уточнения, связанные с тем, что при сближении поверхностей потенциалопределяющие ионы могут десорбироваться под влиянием электрического поля противоположной поверхности. Этот эффект, получивший название регуляции заряда (charge regulation), часто учитывают при анализе результатов прямых измерений электростатических сил.²²

Для расчетов сил электростатического отталкивания одноименно заряженных поверхностей чаще всего практическое применение находит приближение малых потенциалов поверхностей. Изотерма расклинивающего давления имеет при этом следующий вид:

$$P_e(h) = (2\varepsilon_0\kappa^2\psi^2)\exp(-\kappa h), \quad (7)$$

где ε — диэлектрическая постоянная дисперсионной среды, ε_0 — электрическая постоянная, κ — обратный дебаевский радиус, зависящий от ионной силы раствора.

Для перехода к силам взаимодействия одинаковых частиц используют выражение (1). В случае малых частиц, когда приближение (1) неприменимо, следует использовать более сложные решения.⁵ Для строгой оценки сил электростатического взаимодействия необходим учет таких эффектов, как поляризация двойных электрических слоев (ДЭС) и возможное перераспределение поверхностного заряда при сближении частиц. Роль этих неравновесных явлений рассмотрена в обзоре²³. Влияние сил изображения на распределение ионов вблизи заряженной стенки, эффектов ионной корреляции и конечного объема ионов на электростатическое взаимодействие проанализировано в работе²⁴.

Однако прямые измерения сил электростатического отталкивания, проведенные методом АСМ,^{25–27} показали, что за исключением области малых расстояний имеется достаточно хорошее согласие экспериментальных данных с простыми решениями теории. По крайней мере, рассчитанные величины ζ -потенциалов (обычно эквивалентных потенциалам поверхностей ψ) близки к измеренным независимыми методами. В то же время авторами работы²⁸ методом АСМ было обнаружено, что измеряемые силы зависят от скорости (v) сближения острия с плоской поверхностью слюды при $v > 10 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Оценочные значения времени релаксации ДЭС составили 5–6 мс. Природа медленной релаксации плотной части ДЭС была рассмотрена Духиным и Ликлема.²⁹ Этот эффект особенно заметен при высокой скорости сближения частиц, например при интенсивном перемешивании или турбулентном течении дисперсии.

В дисперсии, состоящей из частиц двух типов, различающихся знаком ψ -потенциала, электростатические силы становятся силами притяжения, что приводит к так называемой гетерокоагуляции.¹ Если же потенциалы частиц различаются только по величине, то на больших расстояниях частицы отталкиваются. Смена знака электростатических сил имеет место при сближении на критическое расстояние

$$h_c = \kappa^{-1} \ln \frac{\psi_1}{\psi_2},$$

где ψ_1 и ψ_2 — потенциалы поверхностей прослойки. Коагуляция происходит после преодоления потенциального барьера, формирующегося при взаимодействии электростатических и дисперсионных сил.

Анализ работ, посвященных теории гетерокоагуляции, а также результатов экспериментальных исследований устойчивости дисперсий с преимущественно водной дисперсион-

ной средой проведен в обзоре³⁰. Авторами отмечена важная роль процессов гетерокоагуляции в технологии дисперсных материалов.

4. Структурные силы

Уже при первых прямых измерениях сил, действующих между скрещенными стеклянными нитями или цилиндрами, покрытыми слюдой, было обнаружено, что на расстоянии между поверхностями $H < 2-3 \text{ нм}$ наблюдаются отклонения от теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО), учитывающей действие только дисперсионных и электростатических сил.

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты измерений зависимости силы отталкивания F/R молекулярно гладких поверхностей стекла в $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ водном растворе NaCl от кратчайшего расстояния H между поверхностями.³¹ Небольшие пластинки стекла толщиной в несколько микрометров, вырезанные из стенки быстро раздутого пузырька, серебрили с внутренней стороны (для получения интерференционной картины, служащей для измерения толщины прослойки) и наклеивали на поверхность стеклянных цилиндров радиусом $R = 1 \text{ см}$. Сплошная и штриховая кривые на рис. 1 отвечают расчетам по теории ДЛФО в приближении постоянства заряда и постоянства потенциала соответственно. Экспериментальные точки в области толщин прослойки $H < 3 \text{ нм}$ лежат выше рассчитанных кривых, что свидетельствует о дополнительном действии сил структурного отталкивания. Эти силы возникают при перекрывании структурно измененных граничных слоев воды, существующих вблизи гидрофильной поверхности стекла. Качественно такие же результаты были получены и для растворов NaCl другой концентрации (10^{-3} и 10^{-1} моль $\cdot \text{л}^{-1}$).³¹

Модифицированная структура граничных слоев воды подтверждена рядом независимых методов. Так, регистрацией ИК-спектров воды вблизи гидрофильной поверхности при использовании лазерного источника возбуждения³² показано, что диполи молекул воды ориентируются по нормали к поверхности. Если поверхность заряжена, такая ориентация распространяется на 3–5 слоев молекул.

Известно, что вблизи гидрофильных поверхностей подвижность молекул воды заторможена и время диэлектрической релаксации на порядок меньше, чем в объеме воды. Изменения структуры граничных слоев воды сопровождаются ростом прочности межмолекулярных связей.³³

Расчеты, проведенные методами статистической механики, показали, что в водных растворах электролитов силы

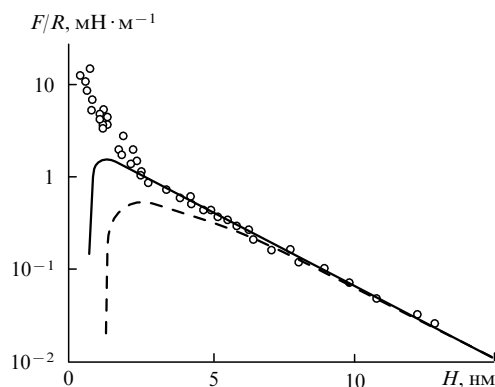


Рис. 1. Зависимость силы отталкивания F/R от расстояния H между гладкими поверхностями стекла в $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ водном растворе NaCl.³¹

Пояснения см. в тексте.

структурного отталкивания гидрофильных поверхностей проявляются при толщине прослоек < 2 нм и экспоненциально увеличиваются при утончении прослоек.³⁴

Экспериментальные изотермы структурной составляющей расклинивающего давления для прослоек воды между гидрофильными поверхностями хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью

$$P_s(h) = K \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (8)$$

где параметр K характеризует величину сил, а параметр λ — их дальноедействие. Значения параметров K и λ , полученные в экспериментах с тонкими прослойками водных растворов между различными гидрофильными поверхностями, можно найти в монографиях^{1, 21, 35}.

Первые попытки создания теории структурных сил основывались на теории Ландау фазовых переходов второго рода и использовании параметра порядка η . Этот параметр определялся таким образом, чтобы он был равен нулю в изотропной объемной фазе и принимал отличные от нуля (положительные или отрицательные) значения в упорядоченной фазе. При малой толщине прослоек расчеты привели к выражению (8), где λ имеет смысл длины корреляции, а параметр K , согласно принятому подходу, зависит от степени поверхностной упорядоченности диполей воды. Первые оценки этих параметров были получены в экспериментах с тонкими прослойками.¹ В дальнейшем использовали различные варианты этого подхода, в том числе учитывающие неоднородность ориентационного состояния молекул воды вблизи поверхностей, ограничивающих прослойку.^{36, 37}

В одной из работ, посвященных теории структурных сил,³⁸ было учтено влияние эффектов исключенного объема, дипольной ориентации и конечного объема молекул воды. Развитая теория также привела к экспоненциальному закону роста структурных сил с уменьшением толщины прослойки. Кроме того, было показано, что период осциллирующих структурных сил близок к размеру молекул воды. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными для 10^{-3} М водного раствора KCl между поверхностями слюды.²¹ Параметры K и λ для прослоек толщиной < 3 нм найдены равными $3 \cdot 10^6$ Н·м⁻² и 1 нм соответственно.

Однако следует иметь в виду, что приведенные значения параметров структурных сил получены для гидрофильных молекулярно гладких поверхностей стекла и слюды. Реальные поверхности химически гетерогенны, имеют неровности и могут быть разрыхлены или покрыты адсорбционными слоями ПАВ и полимеров. Поэтому количественные оценки структурных сил могут быть использованы пока только как приближенные.

5. Гидрофобные силы

В ряде исследований было обнаружено, что между гидрофобными поверхностями в воде действуют значительные силы притяжения.^{1, 21, 35} Их зависимость от толщины прослойки описывается тем же уравнением (8), но значения K в этом случае отрицательны. Гидрофобные поверхности для проведения измерений обычно создавали путем адсорбции на стекле или слюде катионного ПАВ или полиэлектролита. Было обнаружено, что гидрофобные силы имеют больший радиус действия, чем силы гидрофильного отталкивания, и

дальноедействие сил растет с ростом степени гидрофобности поверхностей. Измеренные значения λ составляли от 1 до 65 нм — в зависимости от условий проведения экспериментов.

Гидрофобное притяжение, обнаруживаемое в ряде случаев при расстоянии между поверхностями вплоть до 100 нм, спадает с уменьшением H в соответствии с двухчленным экспоненциальным законом с $\lambda = 13$ –15 нм на больших расстояниях и с $\lambda = 1$ –2 нм — на малых.

Физическая природа сил гидрофобного притяжения пока остается неясной. Предполагалось, что этот эффект можно связать, по аналогии с гидрофильными силами отталкивания, со структурными изменениями граничных слоев воды. Действительно, компьютерные расчеты показали,^{39, 40} что плотность воды у гидрофобной поверхности, в отличие от гидрофильной, понижена. Однако толщина таких граничных слоев не превышает 2–3 нм и этого недостаточно для объяснения наблюдавшегося дальноедействия.

В работе⁴¹ показано, что корреляция сил гидрофобного притяжения с величинами краевых углов воды имеет место только на малых расстояниях. При этом в связи с резким ростом сил притяжения на малых расстояниях экспериментально не обнаружено осциллирующих сил, которые имеют место в случае гидрофильного отталкивания.

Вероятно, дальноедействующее притяжение связано с выделением на гидрофобных поверхностях пузырьков газа, растворенного в воде, и их последующей коалесценцией⁴² или с термическими колебаниями поверхностей таких пузырьков.^{43, 44} Влияние пузырьков подтверждено, в частности, тем, что по мере обезгаживания воды силы гидрофобного притяжения уменьшаются.^{45–47} С помощью атомно-силового микроскопа было обнаружено большое число нано-пузырьков на поверхности кварца, гидрофобизованной октадецилтрихлорсиланом.⁴⁸ Сделан вывод, что пузырьки образуются еще до контакта острия атомно-силового микроскопа с подложкой. Если дальноедействующие силы гидрофобного притяжения вызваны слиянием пузырьков, то их размер должен составлять 10–50 нм, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

Сольвофобное притяжение поверхностей, покрытых пленкой аморфного тефлона с высотой неровностей 0.5 нм, наблюдали не только в воде, но и во многих органических жидкостях (за исключением *n*-алканов и *n*-алканолов).⁴⁹ Полученные результаты согласуются с гипотезой об образовании на взаимодействующих поверхностях субмикрометровых пузырьков воздуха.

Экспериментальные значения параметров K и λ уравнения (8) в случае гидрофобных сил для разных объектов приведены в обзоре⁴².

Можно полагать, что собственно гидрофобное притяжение имеет место только в обезгаженной воде, т.е. в отсутствие пузырьков газа. Это позволяет трактовать природу структурных сил с единых позиций, связав их с изменениями структуры граничных слоев: ростом плотности воды и нормальной ориентацией диполей — в случае сил гидрофильного отталкивания; понижением плотности и тангенциальной ориентацией диполей — в случае сил гидрофобного притяжения. Во всяком случае, значения параметра λ для гидрофильных и гидрофобных сил близки и составляют 1–2 нм, что отвечает длине корреляции в объеме воды. Это делает возможным включение обоих видов короткодействующих структурных сил в суммарную изотерму расклинивающего давления.

II. Влияние электролитов, поверхностно-активных веществ и полимеров на поверхностные силы

1. Электролиты

Влияние состава и концентрации электролита проявляется через изменение поверхностного заряда в результате как ионного обмена, так и изменения величины дебаевского радиуса

$$\kappa^{-1} = (\epsilon \epsilon_0 kT)^{1/2} (8\pi z^2 e^2 c)^{-1/2}, \quad (9)$$

где k — постоянная Больцмана, z — зарядовое число, e — заряд электрона, c — концентрация раствора (в моль $\cdot$ см $^{-3}$).

Из уравнения (9) видно, что с повышением концентрации электролита дебаевский радиус уменьшается, а это, согласно уравнению (7), снижает дальное действие электростатических сил. Силы отталкивания вследствие более сильного влияния на расклинивающее давление P_e изменений κh в показателе экспоненты также уменьшаются. Рост рассчитываемых сил отталкивания может происходить за счет увеличения заряда и потенциала ψ поверхностей, но в ограниченных пределах, поскольку само уравнение (7) получено в предположении малости ψ .

Известно несколько механизмов формирования поверхностного заряда. Основными механизмами можно считать диссоциацию ионогенных поверхностных групп и ионный обмен. Поэтому управление зарядом поверхности чаще всего осуществляют за счет изменения pH, ионного состава и концентрации растворов.

Обычно заряд и потенциал поверхности определяют экспериментально. Для этого наиболее часто используют методы, основанные на измерении потенциала течения раствора в щели или капилляре, а также на измерении скорости электрофореза частиц дисперсий.

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты измерений ζ -потенциала в плоских ячейках толщиной 50–150 мкм, образованных поверхностями полированного стекла.⁵⁰ На основании приведенных данных можно соста-

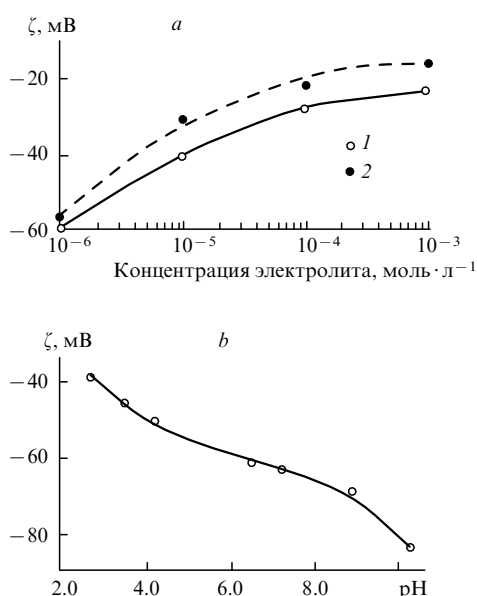


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала поверхности стеклянных пластин от концентрации электролита (а) и от pH (б).⁵⁰ Электролит: 1 — NaCl, 2 — AlCl $_3$.

вить представление об интервале возможных изменений поверхностного заряда стекла. Для расчетов использовали уравнение Смолуховского с поправкой Духина на поверхностную проводимость.

Для кварцевых капилляров с молекулярно гладкой поверхностью абсолютные значения ζ -потенциала значительно выше. Это подтверждает важность состояния поверхностей, даже если они близки по химическому составу. Кроме того, влияет и состав раствора. Например, при постоянной ионной силе 10^{-3} М раствора KCl + HCl (или KOH) значение ζ при pH 10 достигает -140 мВ, а при pH 2 стремится к нулю.⁵¹

В случае высоких потенциалов поверхностей ($|\psi| > 100$ мВ) электростатические силы перестают зависеть от их заряда и определяются только концентрацией электролита и величиной κ^{-1} (см. 52).

Измерения сил взаимодействия частиц TiO $_2$ с гранью кристалла рутила в растворах электролита, проведенные методом АСМ, показали,⁵³ что при концентрации электролита $< 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ значение длины экранирования κ^{-1} хорошо согласуется с рассчитанным по уравнению (9). При pH 5.6 в изоэлектрической точке действовали только силы дисперсионного притяжения, отвечающие значению константы Гамакера $A = 6 \cdot 10^{-20}$ Дж, близкому к теоретическому.

Для сферических частиц полистирола диаметром 2 мкм дальнеедействующее электростатическое отталкивание наблюдали при концентрации KCl $< 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см. 54). В случае 10^{-3} М раствора было получено хорошее согласие данных эксперимента и расчета с использованием приближения Дерягина (3) и значения потенциала их поверхностей $\zeta_1 = 87$ мВ, близкого к независимо измеренному (83 мВ).

При взаимодействии шарика из ZnS диаметром 5 мкм и плоской поверхности слюды с разными по величине ζ -потенциалами (-100 и -90 мВ соответственно) экспериментальная зависимость сил отталкивания от толщины прослойки лучше согласовывалась с условием постоянства заряда.⁵⁵ Авторы сделали вывод о том, что решение уравнения Пуассона–Больцмана должно дополняться условием регуляции заряда на обеих поверхностях.

С помощью метода АСМ получены зависимости сил взаимодействия сферических частиц целлюлозы размером 20–30 мкм от расстояния между ними H в водных растворах электролита.⁵⁶ Эти зависимости были использованы при моделировании некоторых технологических процессов целлюлозно-бумажной промышленности. В растворах с низкой концентрацией KBr (10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$) на больших расстояниях основной является сила электростатического отталкивания; при $H < 20$ нм превалирует сила стерического отталкивания. При повышении pH обе силы увеличиваются вследствие роста степени ионизации COOH-групп и набухания целлюлозы. Авторы объяснили наблюдаемые динамические эффекты медленным установлением равновесия в системе полимер–раствор.

Стекло и плавный кварц могут набухать в воде, что приводит к образованию поверхностного гель-слоя.⁵⁷ Вследствие этого результаты измерений поверхностных сил могут зависеть от времени контакта поверхностей с водой. Диффузное строение поверхностного слоя должно значительно уменьшить константу Гамакера и осложнить расчеты электростатических сил.

Шероховатость поверхностей также может влиять на силы притяжения или отталкивания. Сравнительные расчеты были проведены для случая взаимодействия шероховатой и плоской поверхностей в растворе 1–1-электролита с ионной силой 10^{-2} моль $\cdot$ л $^{-1}$. При этом принимали, что ζ -потенциалы равны 25 мВ, а константа Гамакера — 10^{-20} Дж.⁵⁸ Шероховатость задавали случайным распределением выпук-

лостей и впадин полусферической формы различного радиуса. Показано, что шероховатость существенно влияет на форму потенциальных кривых, особенно при малых расстояниях между поверхностями. В частности, могут значительно уменьшаться как высота потенциального барьера, так и глубина потенциальной ямы.

Прямыми микроскопическими наблюдениями⁵⁹ была обнаружена устойчивость смешанных дисперсий кремнезема (SiO_2) и мелких кристалликов NaCl в насыщенном растворе соли, которую нельзя объяснить в рамках теории ДЛФО. Измерения сил взаимодействия методом АСМ показали, что между сферической частицей кремнезема и плоской поверхностью кристалла NaCl в насыщенном растворе последнего проявляются короткодействующие силы отталкивания, а в случае замены NaCl на KCl — силы притяжения. Эти эффекты объяснены действием структурных (полярных) сил, обусловленных различной ориентацией диполей молекул воды.

2. Поверхностно-активные вещества

Адсорбция ионогенных ПАВ может существенно изменять как величину, так и знак заряда поверхности. Например, на исходный отрицательный заряд поверхности кварца сильное влияние оказывает адсорбция катионного ПАВ. На рис. 3 представлена полученная методом потенциала течения зависимость ζ -потенциала от концентрации бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) в фоновом растворе электролита ($5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ NaCl) при pH 6.5. Повышение содержания СТАВ приводит к перезарядке поверхности. При концентрации ПАВ, близкой к критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$), ζ -потенциал повышается до +140 мВ, а поверхностный заряд — до +4 мКл $\cdot$ см $^{-2}$ (см.⁶⁰). На основе развитой теории двухслойной адсорбции⁶¹ было показано, что потенциалы адсорбции для первого и второго слоев СТАВ равны соответственно 15 kT и 11 kT. Кривая на рис. 3, построенная по уравнениям этой теории, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (точки).

Такую же зависимость поверхностного заряда от концентрации ПАВ дали и результаты прямых измерений сил взаимодействия поверхностей слюды в растворах СТАВ.⁶² При малой концентрации СТАВ над силами дисперсионного притяжения преобладают силы электростатического отталкивания, сменяющиеся при нейтрализации заряда поверхностей силами гидрофобного притяжения.

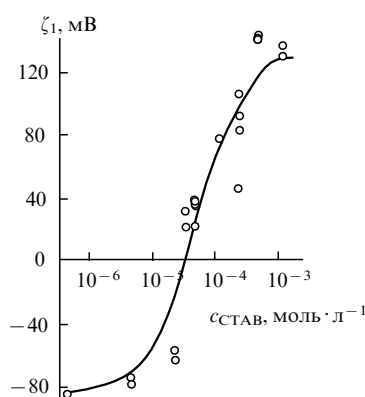


Рис. 3. Результаты измерений ζ -потенциала поверхности кварцевых капилляров при различной концентрации СТАВ в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе NaCl (pH 6.5).⁶⁰

Кривая — расчет на основании теории двухслойной адсорбции.⁶¹

В работе⁶³ установлено, что механизм адсорбции изменяется при pH 3, когда на поверхности кварца не остается заряженных центров. В этом случае двухслойная адсорбция ПАВ становится невозможной. Обработка полученной зависимости заряда от концентрации СТАВ в рамках модели однослойной адсорбции показала, что потенциал адсорбции равен 11 kT.

Позднее методом АСМ было обнаружено,⁶⁴ что при концентрации СТАВ выше 2 ККМ на поверхности слюды образуются цилиндрические мицеллы, которые в течение 24 ч трансформируются в плоскую двухслойную структуру.

В щелочной среде образование второго слоя на поверхности стекла происходит при концентрации СТАВ ниже ККМ, и плотность этого слоя много меньше, чем плотность слоя на поверхности слюды. Удалив второй слой, можно привести поверхности стекла в плотный гидрофобный контакт.⁶⁵ Авторами высказано предположение, что второй слой состоит из отдельных пачек молекул ПАВ или поверхностных агрегатов.

На заряд поверхности кварца гораздо меньше влияют анионные ПАВ. Так, при добавлении $5 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ додецилсульфата натрия в фоновый раствор NaCl (10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$) ζ -потенциал поверхности кварца незначительно возрастал по абсолютной величине (от -125 до -150 мВ) и не изменялся при дальнейшем увеличении концентрации додецилсульфата натрия в растворе на порядок.⁶⁶

Адсорбция неионогенных ПАВ на гидрофильной поверхности вплоть до образования заполненного монослоя ведет к постепенной гидрофобизации поверхности. Образование второго слоя, в котором полярные группы молекул ПАВ обращены в раствор, снова делает поверхность гидрофильной. Однако ζ -потенциал при этом заметно не изменяется, его снижение отмечено лишь в случае адсорбции неионогенных ПАВ, молекулы которых способны к образованию водородных связей с поверхностными гидроксильными группами.

Отметим, что анализ влияния адсорбции ПАВ на заряд и гидрофильность поверхности, определяющие величины электростатических и структурных сил, проведен на примере только силикатных поверхностей, однако основные выводы на качественном уровне справедливы и для поверхностей других природных веществ, поскольку большинство из них имеет отрицательный заряд.

3. Полимеры

Рассмотрим сначала более простой случай незаряженных полимеров, а затем обратимся к полиэлектролитам.

Авторы статьи⁶⁷ методом динамического рассеяния света измерили коэффициенты броуновской диффузии частиц монодисперсных силиказолой Ludox-SM радиусом $r = 19$ нм и Syton-W50 ($r = 69$ нм) до и после адсорбции полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярной массой $4 \cdot 10^4$, с помощью которых оценили толщину адсорбционных слоев. При низкой концентрации электролита золи были устойчивы за счет действия сил электростатического отталкивания. Однако при повышении концентрации NaCl до 10^{-2} моль $\cdot$ л $^{-1}$, когда дебаевский радиус становился меньше длины развернутой молекулы ПЭО, происходила флокуляция золой в присутствии даже малых количеств полимера вследствие связывания двух частиц одной макромолекулой (так называемого бриджинга). При повышении концентрации ПЭО и формировании заполненного адслоя золи вновь становились устойчивыми благодаря возникающему стерическому отталкиванию частиц.

При изучении взаимодействия поверхностей слюды в водных растворах этилгидроксипропилацетата было показано,⁶⁸ что при 20°C адсорбированные макромолекулы легко

выдавливались из зазора. Это указывало на малую энергию адсорбции. При повышении температуры до 60°C адсорбция полимера возрастала, по-видимому, вследствие снижения гидрофильности поверхности, и выдавливание макромолекул затруднялось. При предварительной гидрофобизации слюды адсорбция целлюлозы резко увеличивалась, и при этом обнаруживалось дальнедействующее стерическое отталкивание.

В водных растворах триблоксополимера (полиэтиленоксид – политетрагидрофуран – полиэтиленоксид) с молекулярной массой 11900 при концентрации ниже ККМ между сближающимися поверхностями кварцевых сфер регистрировали монотонно растущие силы стерического отталкивания.⁶⁹ Однако после длительного выдерживания сфер в 10⁻⁴ %-ном растворе сополимера при утончении прослойки до 10 нм образовывались мостиковые связи между поверхностными агрегатами макромолекул. При этом стерическое отталкивание сменялось слабыми силами адгезии. В растворе электролита (0.2 ммоль · л⁻¹ NaBr) в отсутствие сополимера между кварцевыми сферами действовали только силы электростатического отталкивания, отвечающие потенциалу поверхности кварца – 75 мВ.

С помощью аппарата Mark-4 исследовали взаимодействие поверхностей слюды в растворах фосфолипида, полиглицерина и их смесей в триолеине.⁷⁰ Упорядочение молекул жидкого триглицерида приводит к бриджингу поверхностей и появлению двух барьеров, связанных со структурными силами. В отличие от этого адсорбция полиглицерина вызывает появление барьера стерического отталкивания на расстоянии 12 нм. При адсорбции смеси фосфолипида и полиглицерина на поверхности слюды образуются комплексы, что приводит к появлению дальнедействующих сил отталкивания.

Методом АСМ измеряли силы взаимодействия сферической частицы (диаметром 15–25 мкм) регенерированной целлюлозы и плоской поверхности этого полимера.⁷¹ Дальнедействующее отталкивание было обусловлено электростатическими силами, отвечающими малым потенциалам поверхностей регенерированной целлюлозы. При приведении поверхностей в контакт обнаруживали силы адгезии между набухшими поверхностными слоями целлюлозы, представляющими собой вязкоупругий гель. Взаимодействие на малых расстояниях было обратимым. С повышением концентрации электролита силы адгезии росли.

Если полимер не адсорбируется на поверхностях, ограничивающих прослойку, могут возникать силы притяжения, обусловленные понижением осмотического давления в прослойке раствора между частицами. Этот эффект экспериментально наблюдали с помощью атомно-силового микроскопа при взаимодействии стеклянной сферы радиусом 38 мкм со стеклянной подложкой. Обе поверхности были предварительно покрыты слоями *n*-октадецилового спирта. Измерения проводили в растворах полидиметилсилоксана в циклогексане.⁷² Расстояние между поверхностями, на котором обнаруживаются силы притяжения, соизмеримо с радиусом инерции макромолекулы полимера. При сближении сферы и плоскости на меньшее расстояние начинают проявляться силы стерического отталкивания перекрывающихся адслоев *n*-октадеканола.

Костелло, Лакхем и Тадрос⁷³ исследовали методом скрещенных цилиндров силы взаимодействия поверхностей слюды с химически привитым сополимером метилметакрилата и этиленоксида. На рис. 4 точкам соответствуют экспериментальные значения, из которых вычтен вклад сил электростатического отталкивания. Полученные зависимости оказались полностью обратимыми. Сплошная кривая построена по уравнению Де Жена⁷⁴

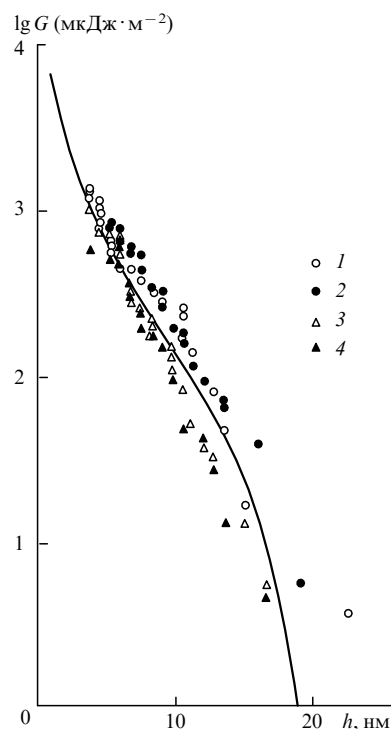


Рис. 4. Зависимость энергии стерического отталкивания привитых к поверхностям слюды слоев сополимера метилметакрилата и этиленоксида в 10⁻² М водном растворе KNO₃ от толщины прослойки (см.⁷³).

$$G(h) = \int_h^{\infty} \Pi_{st}(h) dh$$

Экспериментальные точки: 1 — при первом сжатии привитых слоев сополимера, 2 — при первом раздвижении поверхностей, 3, 4 — данные, полученные во втором цикле опытов; кривая — расчет по теории Де Жена.⁷⁴

$$\Pi_{st} = \frac{kT}{l^3} \left[\left(\frac{2L}{h} \right)^{9/4} - \left(\frac{h}{2L} \right)^{3/4} \right], \quad (10)$$

где Π_{st} — сила стерического отталкивания, l — среднее расстояние между центрами прививки молекул, L — толщина равновесного привитого слоя полимера; h — толщина прослойки между поверхностями.

Первый член в правой части уравнения (10) учитывает влияние повышающегося осмотического давления вследствие концентрирования полимера во взаимно проникающих слоях, а второй — упругие силы, стремящиеся восстановить исходную линейную форму макромолекул. Как видно из рис. 4, результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются, если принять $L = 10$ нм.

Для полиэтиленоксида, адсорбированного на поверхности слюды из водных растворов, в отличие от привитых полимеров, стерическое взаимодействие не является обратимым.⁷⁵ На рис. 5 приведены результаты измерений сил взаимодействия скрещенных цилиндров слюды в фоновом 0.1 М растворе KNO₃. В отсутствие полимера фиксируются только слабые силы электростатического отталкивания (кривая I). После выдерживания поверхностей в течение 16 ч в водном растворе ПЭО с молекулярной массой 1.6 · 10⁵ (концентрация 1.5 · 10⁻⁴ г · мл⁻¹) силы отталкивания следуют кривой II. Тот же закон изменения стерических сил имеет место при повторном сближении, но только после выдерживания разведенных поверхностей в течение часа. Кривая III получена при повторном сжатии адслоев (сближе-

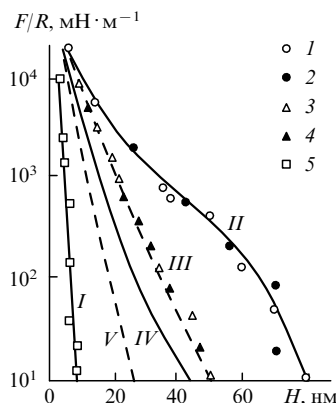


Рис. 5. Зависимость сил стерического отталкивания адсорбированных на поверхностях слюды слоев полиэтиленоксида от расстояния между поверхностями.⁷⁵

Экспериментальные точки: 1 — при первом сближении поверхностей, 2 — при медленном раздвижении поверхностей после контакта, 3 — при повторном сжатии адслоев, спустя 5 мин после предшествующего раздвижения, 4 — при последующем быстром раздвижении, 5 — при сближении поверхностей в 0.1 М растворе KNO_3 ; I–V — см. текст.

нии поверхностей) спустя 5 мин после предшествующего раздвижения и при последующем быстром раздвижении. За время такой короткой (5 мин) выдержки поверхностей вдали друг от друга исходная структура адсорбционных слоев не успевает восстановиться. Аналогичные эффекты медленной перестройки имеют место и для ПЭО меньшей молекулярной массы ($1.4 \cdot 10^4$), что показано соответствующими кривыми IV и V. Таким образом, стерические силы для привитых и адсорбированных молекул полимеров существенно различаются.

В работе⁷⁶ приведен обзор результатов исследований сил взаимодействия между различными биологическими объектами (клетками, липидными бислоями и др.).

В современной химической технологии полиэлектролиты находят широкое применение. Это обусловлено тем, что существует возможность управлять зарядом их цепей за счет изменения ионного состава и концентрации фонового электролита.

Частицы большинства технически важных дисперсий несут отрицательный заряд, поэтому на практике чаще всего используют катионные полиэлектролиты (КПЭ). Их влияние на поверхностные взаимодействия изучали путем прямых измерений сил таких взаимодействий в растворах КПЭ разной концентрации. Так, было показано,⁷⁷ что электростатическая адсорбция полиэтоксилированного додециламина на отрицательно заряженной поверхности слюды ($\zeta_1 = -105$ мВ) происходит при $\text{pH} < 8$ с образованием монослоя, экранирующего поверхностный заряд и гидрофобизирующего поверхность. При этом между поверхностями возникают силы молекулярного притяжения, сменяющиеся силами стерического отталкивания при сближении поверхностей. В связи с наличием в структуре КПЭ оксиэтильных цепей силы гидрофобного притяжения не проявляются. При понижении pH происходит обратимая структурная перестройка адслоя.

Сходные результаты были получены для сильно заряженного катионного полиэлектролита, поли(2-акрилоксиэтил)-триметиламмонийхлорида с молекулярной массой $1.5 \cdot 10^6$ (см.⁷⁸). При низкой концентрации фонового электролита молекулы данного КПЭ адсорбировались на поверхности слюды в плоской конформации. Повышение концентрации

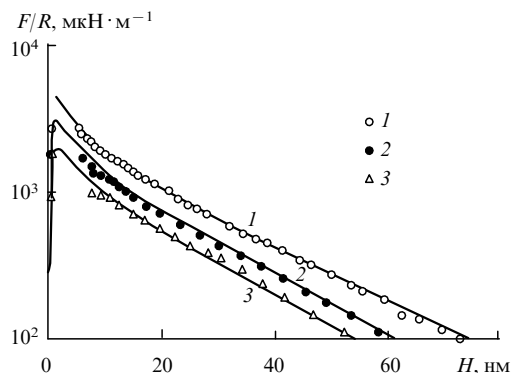


Рис. 6. Зависимость силы отталкивания поверхностей слюды в водных растворах поли(2-акрилоксиэтил)триметиламмонийхлорида с концентрацией 1 (1), 5 (2) и 10 млн^{-1} (3), содержащих 0.1 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$ KBr , от расстояния между ними.⁷⁸ Кривые — расчет по теории ДЛФО.

КПЭ приводило к постепенному экранированию поверхностного заряда слюды и к уменьшению сил электростатического отталкивания вплоть до их исчезновения при приближении к точке перезарядки поверхности (рис. 6). Результаты измерений (точки) хорошо согласуются с расчетами по теории ДЛФО (кривые), в которых константа Гамакера была принята равной $2.2 \cdot 10^{-20}$ Дж. Дальнейшее повышение концентрации поли(2-акрилоксиэтил)триметиламмонийхлорида приводило к небольшому увеличению адсорбции и появлению стерических сил.

В разбавленных растворах поли(2-винилпиридина) силы взаимодействия, измеренные методом АСМ в ходе сближения стеклянного шарика с плоской стеклянной подложкой, также соответствовали аналогичным силам, найденным в рамках теории ДЛФО.⁷⁹ Однако сила адгезии при отрыве шарика была много больше, что связано с образованием мостиковых связей между незаполненными адслоями КПЭ поверхностями с участием адсорбированных молекул КПЭ. При более высоких концентрациях КПЭ и соли проявляется стерическое взаимодействие и обнаруживается значительное снижение адгезии, что указывает на более рыхлое состояние адслоя.⁷⁹

По данным работы⁸⁰ при невысокой концентрации поли(2-винилпиридина) взаимодействие, измеренное методом АСМ, оставалось чисто электростатическим. Это свидетельствует о плоской конформации молекул в адслое. Однако материалы шарика (кварц) и подложки (слюда) были различными, поэтому потенциалы поверхностей различались по величине, что приводило к смене знака электростатических сил с уменьшением толщины прослойки раствора. В величину формирующихся поверхностных зарядов вносили вклады как адсорбированные молекулы КПЭ, так и остаточный заряд не полностью экранированной подложки.

Измерения потенциала течения водных растворов сополимера стирола и диметиламинопропилмалеимида различной концентрации в тонких кварцевых капиллярах с молекулярно гладкой поверхностью показали, что изотерма электростатической адсорбции КПЭ следует уравнению Ленгмюра с потенциалом адсорбции $25.4 kT$ (см.⁸¹). При этом формируется первый слой плоско ориентированных молекул. После перезарядки твердой поверхности происходит гидрофобная адсорбция макромолекул, образующих второй слой. Расчеты показали, что потенциал гидрофобной адсорбции много ниже и составляет $17.7 kT$.

В работе⁸² изучено влияние на поверхностные силы адсорбции анионного полиэлектролита (АПЭ), полистирол-сульфоната различной молекулярной массы (от 10^4 до $5 \cdot 10^5$), на положительно заряженных поверхностях слюды, покрытых монослоем катионов диоктадецилдиметиламмония. При максимальном заполнении монослоя АПЭ силы взаимодействия уменьшаются на порядок вследствие полной нейтрализации поверхностного заряда. Отсутствие структурных сил указывает на плоскую ориентацию адсорбированных макромолекул АПЭ. Таким образом, эти результаты качественно не отличаются от полученных для КПЭ в случае отрицательно заряженных поверхностей.

С помощью аппарата Mark-4 были проведены измерения сил взаимодействия поверхностей слюды в растворах полиакрилата натрия, в том числе содержащих ионы кальция.⁸³ В отсутствие ионов Ca^{2+} не было обнаружено заметной адсорбции молекул полимера на слюде. Адсорбция началась при концентрации CaCl_2 выше $3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ в результате образования связей между COO^- -группами полиэлектролита и слюдой с участием ионов Ca^{2+} . Сила адгезии контактирующих адслоев росла при повышении pH.

Тем же методом измерены силы взаимодействия поверхностей слюды в растворе, содержащем $0.2 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ сульфата протеогликана (ПГ), входящего в состав клеточных мембран.⁸⁴ Адсорбция ПГ из 10^{-4} М раствора NaCl на гидрофобизованной слюде происходит необратимо. Взаимодействие анионных адслоев ПГ обусловлено силами электростатического и стерического отталкивания, проявляющимися на расстоянии между поверхностями < 10 нм и не зависящими от концентрации электролита.

Измерения сил взаимодействия между привитыми к поверхностям слюды (гидрофобизованным катионным ПАВ) «щетками» сильно заряженного диблоксополимера показали,⁸⁵ что между ними обнаруживается только электростатическое и короткодействующее стерическое отталкивание. В свободном от соли растворе щетки под действием противоионов полиэлектролита распрямлялись. При добавлении соли электростатические взаимодействия частично экранировались и к полимерным щеткам возвращалась их гибкость. Область проявления взаимодействия слабо зависит от концентрации соли и в режиме сближения поверхностей хорошо описывается скейлинговой теорией Пинкуса.⁸⁵

В ряде работ (см., например,^{86–88}) обнаружено осмотическое притяжение поверхностей стекла или кварца в растворах неадсорбирующихся полиэлектролитов. Притяжение обусловлено понижением концентрации полиэлектролитов в прослойке между поверхностями, знак заряда которых одинаков со знаком заряда полимера.

III. Поверхностные силы в явлениях смачивания

1. Смачивающие пленки

Смачивающие пленки представляют собой несимметричную систему. Для описания действующих в них поверхностных сил можно использовать теорию гетерокоагуляции Дерягина, развитую для коллоидов. В отличие от симметричной системы, рассмотренной в рамках теории ДЛФО, в смачивающих пленках поле электростатических сил теряет симметрию вследствие различных по величине, а иногда и по знаку потенциалов ψ_1 и ψ_2 поверхностей пленки. Этим обусловлена возможность реализации более разнообразных комбинаций отдельных составляющих поверхностных сил. В отличие от симметричных жидких прослоек между одинаковыми поверхностями в смачивающих пленках электростатические силы часто становятся силами притяжения, а

дисперсионные — силами отталкивания. Последний эффект связан с тем, что разность диэлектрических проницаемостей ($\epsilon_2 - \epsilon_3$) в уравнении дисперсионных сил (5b) для смачивающих пленок, граничащих с воздухом, становится отрицательной, поскольку для воздуха $\epsilon_2 = 1$.

Толщину h смачивающих пленок, формируемых на плоских твердых подложках, измеряют методами микроинтерференции света, отраженного пленкой, или эллипсометрии.⁸⁹ Расклинивающее давление задается гидростатическим давлением

$$P = \rho g H_h,$$

где ρ — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести и H_h — разность уровней жидкости в плоской горизонтальной пленке и в сосуде, с которым она сообщается. Изменяя толщину пленок путем задания разного перепада гидростатического давления H_h , можно получать изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$ смачивающих пленок.

Экспериментально показано, что толщина смачивающих пленок неполярных жидкостей определяется преимущественно действием дисперсионных сил, и изотерма $\Pi(h)$ может быть описана уравнением (5a) с константой A_{130} , где индексы 1, 3 и 0 относятся соответственно к подложке, жидкости в пленке и воздуху.

Для летучих жидкостей можно получать изотермы $\Pi(h)$, измеряя толщину полимолекулярных адсорбционных пленок при различном относительном давлении пара p/p_s в предварительно откачанной камере. В этом случае расклинивающее давление в пленке будет равно

$$\Pi(h) = -\frac{RT}{v_m} \ln \frac{p}{p_s}, \quad (11)$$

где v_m — молярный объем жидкости.

Согласие экспериментальных данных с расчетом по уравнению (5a) получено для пленок алканов (от пентана до октана) толщиной 1–4 нм на поверхности кварца.⁹⁰ Найденные значения констант A_{130} были близки для всех алканов: молекулы в пленках ориентировались преимущественно параллельно поверхности и разная их длина не влияла на результат. Возможность такой слоистой ориентации была позднее подтверждена методом Монте-Карло для n -гексаксана вблизи поверхности золота.⁹¹

Хорошее согласие с теорией дисперсионных сил получено в экспериментах с циклогексаном, хорошо смачивающим поверхность кремния, в области толщин от 1 до 12 нм.⁹² В опытах со смачивающими пленками полярных жидкостей

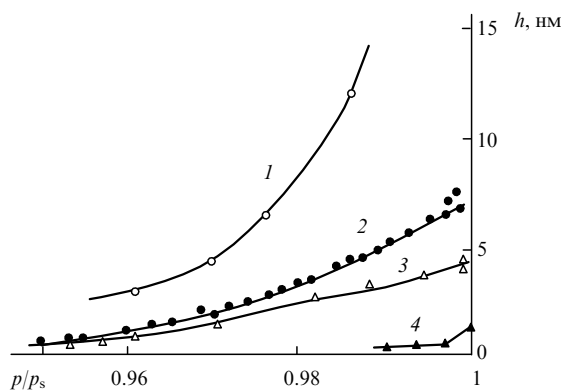


Рис. 7. Изотермы полимолекулярной адсорбции паров воды на поверхностях кварца с различной степенью гидрофильности. 1–4 — см. текст.

можно было ожидать проявления и других составляющих поверхностных сил.

В качестве примера на рис. 7 приведены результаты эллипсометрических измерений толщины смачивающих пленок воды на поверхностях кварца с различной степенью гидрофильности. Изотермы полимолекулярной адсорбции $h(p/p_s)$ были получены для полностью гидроксированной поверхности кристаллического кварца (кривая 1) и термически дегидроксированной поверхности того же кварца (кривая 4).⁹³ Степень гидрофильности этих поверхностей характеризуется краевыми углами воды $\theta = 2-3^\circ$ и 43° соответственно. Изотермы 2 и 3, измеренные для полированной поверхности плавленого кварца ($\theta = 5-10^\circ$ и 20° соответственно), занимают промежуточное положение.⁹⁴

Изотермы расклинивающего давления, полученные для воды, согласуются с уравнением (8) для структурных сил. Влияние электростатических сил, как показали оценочные расчеты, было мало. Проявления влияния дисперсионных сил можно было ожидать только для изотермы 4.

Однако, как показано в работе⁹⁵, изотермы для пленок воды толщиной < 2 нм на слюде не соответствуют изотермам теории дисперсионных сил. Для других полярных жидкостей, таких как метанол и *n*-пропанол, изотермы $\Pi(h)$ тонких пленок (при $p/p_s < 0.8$) согласуются с теорией дисперсионных сил.⁹⁶ Но при более высоком давлении пара толщина пленок превышает рассчитанную за счет дополнительного вклада электростатических сил.

Растворы электролитов образуют значительно более толстые смачивающие пленки, но область их существования ограничена давлением пара, близким к насыщению. Поэтому для исследования устойчивости таких пленок используют описанные в начале раздела методы, в соответствии с которыми расклинивающее давление задают гидростатическим давлением (разностью уровней жидкости) или капиллярным давлением мениска.^{35, 89} Так как наиболее дальнедействующими являются электростатические силы, именно они чаще всего определяют устойчивость толстых пленок водных растворов электролитов.

Изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок водных растворов электролитов имеют характерный S-образный вид (рис. 8). Толстые β -пленки метастабильны и при некоторой критической толщине прорываются, оставляя на поверхности более тонкие термодинамически устойчивые α -пленки. Такие пленки во многом аналогичны пленкам чистой воды на поверхности кварца (см. рис. 7).

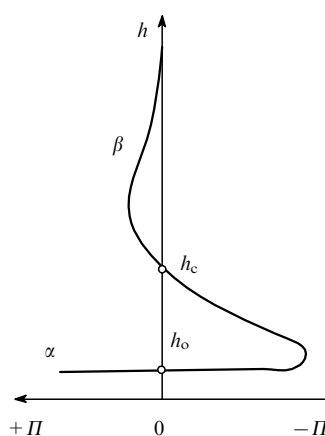


Рис. 8. Общий вид S-образной изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок, включающей области метастабильных β -пленок и тонких устойчивых α -пленок.

Теоретическая изотерма электростатической составляющей расклинивающего давления водных пленок с потенциалами ψ_1 для границы с подложкой и ψ_2 — для границы с воздухом имеет вид

$$\Pi_c(h) = \left(\frac{RTc}{\text{sh}^2(\kappa h)} \right) [2\Phi_1\Phi_2\text{ch}(\kappa h) - (\Phi_1)^2 - (\Phi_2)^2], \quad (12)$$

где c — концентрация раствора, моль $\cdot \text{см}^{-3}$, $\Phi = ze\psi/kT$ — безразмерный потенциал межфазной поверхности.

Используя уравнение (12), можно дать количественную трактовку верхней части S-образной изотермы, представленной на рис. 8, и объяснить возможность прорыва β -пленок при их утончении: переход от сил электростатического отталкивания, поддерживающих устойчивость толстых β -пленок, к силам притяжения происходит при приближении толщины пленки к критической

$$h_c = \kappa^{-1} \ln \left(\frac{\psi_1}{\psi_2} \right). \quad (13)$$

В работе⁹⁷ методом микроинтерференции изучена зависимость толщины смачивающих пленок на плоской поверхности кварца от концентрации и pH раствора электролита (KCl) при постоянной ионной силе 10^{-3} моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Экспериментальные данные, полученные в области толщин 100 нм, согласовывались с теоретическими при условии постоянства потенциалов ψ_1 и ψ_2 поверхностей пленки. Были использованы известные из электрокинетических измерений и данных для пенных пленок значения потенциалов ψ_1 и ψ_2 . Показано, что в соответствии с теорией потеря устойчивости происходит при $\text{pH} < 8$ и при концентрации электролита $> 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$. После прорыва β -пленок на поверхности оставались капли объемного раствора, образующие с остающейся тонкой α -пленкой краевые углы $10-25^\circ$, что отвечает неполному смачиванию.

Известные аналитические решения для электростатических сил были получены для двух предельных случаев: постоянства потенциалов ($\psi = \text{const}$) или постоянства зарядов ($\sigma = \text{const}$) обеих поверхностей пленки при изменении ее толщины. В работе⁹⁸ рассмотрены случаи, когда на межфазных поверхностях пленки могут выполняться разные граничные условия. В частности, при постоянстве потенциала поверхности твердой подложки ($\psi_1 = \text{const}$) и постоянстве заряда ($\sigma_2 = \text{const}$) межфазной поверхности пленка–газ, выражение для электростатической составляющей расклинивающего давления принимает вид⁹⁴

$$\Pi(h) = nkT \left[\frac{\Phi_1}{\text{ch}(\kappa h)} + \Phi_2 \text{th}(\kappa h) \right]^2 - \Phi_{2\infty}^2, \quad (14)$$

где n — концентрация ионов; потенциал ψ_1 считается не зависящим от толщины пленки, а потенциал $\psi_{2\infty}$ берется при $h \rightarrow \infty$. С уменьшением толщины пленки значения ψ_2 становятся зависящими от толщины, что отвечает постоянству заряда σ_2 межфазной поверхности пленка–газ.

Прорыв пленки в условиях, описанных выше, происходит при критической толщине h_c , которую можно определить из уравнения (14), используя известный критерий устойчивости пленок $d\Pi/dh = 0$

$$\text{sh}(\kappa h_c) = \frac{\Phi_{2\infty}}{\Phi_1}. \quad (15)$$

Это выражение было использовано⁹⁹ для объяснения устойчивости пленок 10^{-4} М раствора KCl толщиной 45 нм, образующихся между поверхностью тонкого кварцевого капилляра ($r = 4.5$ мкм) и пузырьком газа.

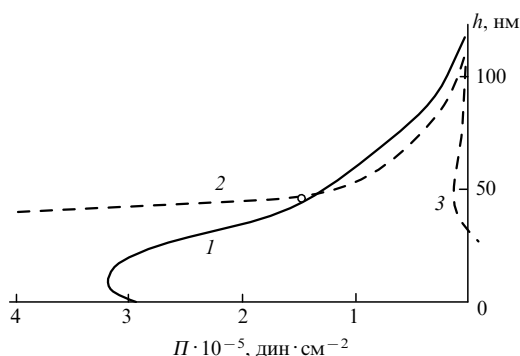


Рис. 9. Изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок, рассчитанные для различных граничных условий: 1–3 — см. текст.

Наглядное представление о свойствах смачивающих пленок водных растворов электролитов при различных граничных условиях дает рис. 9. Здесь кривая 1 — изотерма расклинивающего давления, рассчитанная по уравнению (14) при безразмерных потенциалах поверхностей $\Phi_1 = 8$ и $\Phi_{2\infty} = 2$; для сравнения приведены изотермы 2 и 3, рассчитанные для одинаковых граничных условий на обеих межфазных поверхностях пленки ($\sigma = \text{const}$ или $\psi = \text{const}$ соответственно). Из рисунка видно, как могут влиять различные граничные электростатические условия на толщину и устойчивость смачивающих пленок водных растворов электролитов. При постоянстве зарядов на обеих поверхностях пленки (кривая 2) пленки сохраняют устойчивость в широком интервале значений расклинивающего давления, а при постоянстве потенциалов (кривая 3) пленки теряют устойчивость уже при малой величине этого давления, когда толщина пленок приближается к критической (см. уравнение (13)).

Присутствие в водных растворах ПАВ существенно влияет на толщину и устойчивость смачивающих пленок. Неионогенные ПАВ влияют на степень гидрофильности поверхностей пленки, что может изменять величину и знак короткодействующих структурных сил. Большее влияние оказывает адсорбция ионогенных ПАВ, изменяющая величину и знак далекодействующих электростатических сил.

Авторами работы⁹³ проведены измерения толщины смачивающих пленок на полированной поверхности кварца методами эллипсометрии и микроинтерференции в зависимости от концентрации водных растворов СТАВ. В отличие от предшествующих работ потенциалы поверхностей пленки ψ_1 и ψ_2 измеряли независимыми методами.⁹⁵ Измерения показали, что в области $c_{\text{СТАВ}} < 10^{-7}$ моль · л⁻¹ пленки метастабильны, потому что потенциалы поверхностей хотя и одинаковы по знаку, но различны по величине. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ пленки теряли устойчивость и образовывали с подложкой краевые углы, величины которых имели максимум ($\theta \approx 50-60^\circ$) при $c_{\text{СТАВ}} = 10^{-5}$ моль · л⁻¹. Устойчивость пленок восстанавливалась при приближении к ККМ ($c_{\text{СТАВ}} \approx 10^{-3}$ моль · л⁻¹), когда обе поверхности пленки приобретали одинаковый положительный заряд. Наблюдения эффекта перезарядки поверхности кварца в растворах СТАВ использовали, в частности, для оценок эффективности флотации.¹⁰⁰

Прорыв смачивающих пленок водных растворов другого катионного ПАВ — додециламина — наблюдали при концентрации ниже ККМ.¹⁰¹ Влияние анионного ПАВ, додецилсульфата натрия, на устойчивость водных смачивающих пленок менее существенно, поскольку его присутствие лишь

незначительно повышает отрицательный заряд поверхности кварца.¹⁰² При адсорбции додецилсульфата натрия отрицательный заряд второй поверхности пленки также увеличивается, поэтому устойчивость пленок повышается.

Сравнительный анализ результатов, полученных для смачивающих и пенных пленок растворов ПАВ, позволил объяснить различие механизмов их устойчивости.^{103, 104}

Теми же экспериментальными методами были изучены пленки водных растворов, находящиеся между твердой поверхностью и несмешивающейся с водой жидкостью (например, маслом).^{105, 106} Такие системы могут служить моделью эмульсионных пленок.

Толщина водной пленки, образовавшейся между кварцем и силиконовым маслом (с молекулярной массой 2400), составляла $\approx 50-60$ нм при концентрации фонового электролита (KCl) 10^{-4} моль · л⁻¹ (см.¹⁰⁵) и была много меньше толщины смачивающей пленки, граничащей с воздухом. Аналогичные результаты были получены для пленок водных растворов СТАВ с концентрацией от $4 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-3} моль · л⁻¹ в контакте с силиконовым маслом или тетрадеканом. В этих условиях в кварцевых капиллярах происходило образование эмульсии масла в воде или воды в масле — в зависимости от направления движения мениска масло — вода.¹⁰⁷

Стабильные пленки воды наблюдали также между кварцем и ксилолом,¹⁰⁵ в том числе и в случае растворов, содержащих неионогенные ПАВ.¹⁰⁶

Рассмотрим, как влияет на устойчивость смачивающих пленок присутствие в растворе полимера. Существенный дополнительный вклад в этом случае могут вносить силы стерического отталкивания, вызванные деформацией адсорбционных слоев полимера при их контакте. Радиус действия этих сил зависит от длины макромолекулы и ее конформации в адсорбированном состоянии.

В работе¹⁰⁸ получены изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок водных растворов полиэтиленоксида с молекулярной массой $6 \cdot 10^5$ на плоской поверхности кварца. Однако толщина адсорбционного слоя полимера на кварце (20 нм) была много меньше толщины исследованных пленок (50–100 нм). Вследствие этого влияние полимера проявлялось лишь в некотором уменьшении толщины пленок (на 5–10 нм) из-за экранирования части поверхностного заряда кварца макромолекулами, адсорбирующимися за счет образования водородных связей с поверхностными гидроксильными группами.

В смачивающих пленках водных растворов триблок-сополимера F108 с молекулярной массой $1.4 \cdot 10^4$, молекулы которого содержат центральный гидрофобный полипропиленоксидный блок и два концевых гидрофильных ПЭО-блока, адсорбция происходила на обеих межфазных поверхностях.¹⁰⁹ При сближении и последующем перекрывании этих адсорбционных слоев образовывались устойчивые (за счет сил стерического отталкивания) пленки толщиной 30–40 нм.

Использование катионных полиэлектролитов также позволяет стабилизировать смачивающие пленки. В растворах сильно заряженного сополимера стирола и диметиламинопропилmaleимида основной эффект создается электростатическими силами.¹¹⁰ Управлять устойчивостью смачивающих пленок в этом случае можно за счет изменения состава и длины цепи полимера, заряда и конформации молекул в растворах с различным ионным составом.

2. Управление смачиванием

По изотермам расклинивающего давления смачивающих пленок можно оценивать значения краевых углов θ , образуемых жидкостями с твердыми подложками. Соответствующую

щее выражение получают в результате совместного применения, с одной стороны, теории Фрумкина–Дерягина для свободной поверхностной энергии γ_{sv} твердой подложки, покрытой равновесной смачивающей пленкой толщиной h_0 ,

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} + G(h_0), \quad (16)$$

где $G(h_0)$ — свободная энергия Гиббса равновесной пленки

$$G(h_0) = \int_{h_0}^{\infty} P(h)dh,$$

и, с другой стороны, известного уравнения Юнга

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (17)$$

где γ_{lv} — поверхностное натяжение жидкости, γ_{sl} — свободная энергия межфазной поверхности твердое тело–жидкость. Объединив два этих уравнения, получим^{110–112}

$$\cos \theta = 1 + \frac{G(h_0)}{\gamma_{sl}}. \quad (18)$$

При этом толщина равновесной пленки h_0 находится из решения уравнения суммарной изотермы, в которую входят дисперсионные, электростатические, структурные и стерические силы

$$P(h) = P_m(h) + P_e(h) + P_s(h) + P_{ster}(h) = 0. \quad (19)$$

Равновесная толщина пленки h_0 определяется как значение наименьшего из корней решения уравнения (19), что отвечает пересечению изотермы с осью толщин (см. рис. 8). Такой метод расчета можно применять для макроскопических капель и менисков, когда равновесное давление пара над пленкой близко к давлению насыщения.

Примеры расчетов зависимостей краевых углов от величины и знака заряда поверхностей, констант Гамакера и структурных сил отталкивания и гидрофобного притяжения приведены в работах^{111–113}. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показало, что влияние сил гидрофильного отталкивания проявляется при краевых углах $\theta < 15–20^\circ$, а гидрофобного притяжения — при $\theta > 50–60^\circ$. В промежуточной области значений θ для предсказания смачивания применима теория ДЛФО.

Предлагаемые методы расчета можно использовать для прогнозов смачивания и подбора оптимального состава растворов, обеспечивающих требуемые технологические условия, например при флотации, пылеулавливании и капиллярной пропитке.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32112).

Литература

- Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1987
- W.B.Russell, D.A.Saville, W.R.Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- Б.В.Дерягин. *Коллоид. журн.*, **17**, 207 (1955)
- Б.В.Дерягин. *Журн. физ. химии*, **6**, 1306 (1935)
- L.N.McCartney, S.Levine. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 345 (1969)
- D.J.Mitchell, B.V.Ninham. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1117 (1972)
- J.E.Kiefer, V.A.Parsegian, G.H.Weiss. *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 140 (1978)
- J.Chen, A.Anandaraman. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 519 (1996)
- L.Beloni, O.Spalla. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **100**, 905 (1996)
- Е.М.Лифшиц. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **29**, 94 (1955)
- И.Е.Дзялошинский, Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **37**, 229 (1959)
- Н.С.Namaker. *Physica*, **4**, 1058 (1937)
- H.B.Casimir, D.Polder. *Phys. Rev.*, **73**, 36 (1948)
- J.Visser. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972)
- D.B.Hough, L.R.White. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **14**, 3 (1980)
- M.K.Chaudhury, R.J.Good. *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 292 (1983)
- Я.И.Рабинович, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **46**, 69 (1984)
- R.R.Fernandez-Varea, R.Garcia-Molina. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 394 (2000)
- R.R.Dagastine, D.C.Prieve, L.R.White. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 351 (2000)
- L.Bergstrom. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **70**, 125 (1997)
- J.N.Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, New York, 1985
- D.Y.C.Chen, R.M.Pashley, R.L.White. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 283 (1980)
- S.S.Dukhin. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **44**, 1 (1993)
- R.Kjellander. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **100**, 894 (1996)
- G.Toikka, R.A.Hayes. *J. Colloid Interface Sci.*, **191**, 102 (1997)
- I.Larson, C.J.Drummond, D.Y.C.Chen, F.Grieser. *Langmuir*, **13**, 2109 (1997)
- B.V.Zhmud, A.Meurk, L.Bergstrom. *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 332 (1998)
- O.Teschke, E.F.de Souza, G.Ceotto. *Langmuir*, **15**, 4935 (1999)
- С.С.Духин, Г.Ликлема. *Коллоид. журн.*, **53**, 466 (1991)
- A.M.Islam, B.Z.Chowdhry, M.J.Snowden. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **62**, 109 (1995)
- R.G.Horn, D.T.Smith. *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 72 (1990)
- Q.Du, E.Freysz, Y.R.Chen. *Science*, **264**, 826 (1994)
- Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **58**, 725 (1996)
- Г.А.Мартынов. *Журн. физ. химии*, **73**, 1744 (1999)
- Н.В.Чураев. *Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах*. Химия, Москва, 1990
- A.A.Kornyshev, S.Leikin. *Phys. Rev. A*, **40**, 6431 (1989)
- V.S.Mitlin, M.M.Sharma. *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 447 (1993)
- A.Trokhimchuk, D.Henderson, D.T.Wasan. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 320 (1999)
- R.Winkler, A.Gerstmaier, P.Reineker, N.Matsuda, D.Y.Yoon. *Int. J. Quantum Chem.*, **52**, 437 (1994)
- J.Forsman, B.Jonsson, C.E.Woodward. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4253 (1997)
- M.Hato. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18530 (1996)
- H.K.Christenson, P.M.Claesson. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**, 391 (2001)
- W.A.Ducker, Z.Xu, J.N.Israelachvili. *Langmuir*, **10**, 3279 (1994)
- E.Ruckenstein, N.Churaev. *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 535 (1991)
- V.S.J.Craig, B.W.Ninham, R.M.Pashley. *Langmuir*, **15**, 1562 (1999)
- L.Meagher, V.S.Craig. *Langmuir*, **10**, 2736 (1994)
- N.Ishida, M.Sakamoto, M.Miyahara, K.Higashitani. *Langmuir*, **16**, 5681 (2000)
- N.Ishida, T.Inoue, M.Miyahara, K.Higashitani. *Langmuir*, **16**, 6377 (2000)
- R.F.Considine, C.J.Drummond. *Langmuir*, **16**, 631 (2000)
- Y.Gu, D.Li. *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 328 (2000)
- З.М.Зорин, Т.Коларов, Н.Е.Есипова, Д.Платианов, И.П.Сергеева. *Коллоид. журн.*, **52**, 666 (1990)
- К.Д.Шукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. *Коллоидная химия*. Изд-во МГУ, Москва, 1982. С. 176
- I.Larson, C.J.Drummond, D.Y.C.Chan, F.Grieser. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11885 (1993)
- Y.Q.Li, N.J.Tao, J.Pan, A.A.Garsia, S.M.Lindsay. *Langmuir*, **9**, 637 (1993)
- D.T.Atkins, R.M.Pashley. *Langmuir*, **9**, 2232 (1993)
- A.Carambassis, M.W.Rutland. *Langmuir*, **15**, 5584 (1999)
- V.V.Yaminsky, B.W.Ninham, R.M.Pashley. *Langmuir*, **12**, 3223 (1998)
- S.Bhattacharjee, C.-H.Ko, M.Elimelech. *Langmuir*, **14**, 3365 (1998)
- E.Veeramasunneni, Y.Hu, M.R.Yalamanchili, J.D.Miller. *Langmuir*, **188**, 473 (1997)
- И.П.Сергеева, В.М.Муллер, М.А.Захарова, В.Д.Соболев, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **57**, 400 (1995)
- В.М.Муллер, И.П.Сергеева, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **57**, 368 (1995)

62. P.Kekicheff, H.K.Christenson, B.W.Ninham. *Colloids Surf.*, **40**, 31 (1989)
63. И.П.Сергеева, В.Д.Соболев, Н.В.Чураев, Х.Й.Якобаш, П.Вейденхаммер, Ф.И.Шмитт. *Коллоид. журн.*, **60**, 645 (1998)
64. W.A.Ducker, E.J.Wanless. *Langmuir*, **15**, 160 (1999)
65. M.W.Ruthland, J.L.Parker. *Langmuir*, **10**, 1110 (1994)
66. З.М.Зорин, Э.К.Гасанов, Н.Е.Есипова, И.Н.Корнильев. *Коллоид. журн.*, **53**, 25 (1995)
67. Е.Н.Никологорская, В.А.Косаикин, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **52**, 502 (1990)
68. I.Pezron, E.Pezron, P.M.Claesson, M.Malmsten. *Langmuir*, **7**, 2248 (1991)
69. K.Eskilsson, B.W.Ninham, F.Tiberg, V.V.Yaminsky. *Langmuir*, **14**, 7287 (1998)
70. A.Dedinaite, B.Campbell. *Langmuir*, **16**, 2248 (2000)
71. S.Zauscher, D.J.Klingenberg. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 457 (2000)
72. A.Milling, S.Biggs. *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 604 (1995)
73. B.A.Costello, P.F.Luckham, Th.F.Tadros. *Colloids Surf.*, **34**, 301 (1989)
74. P.G.de Gennes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 189 (1987)
75. J.Klein, P.Luckham. *Nature (London)*, **300**, 429 (1982)
76. P.F.Luckham, P.G.Hartley. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **49**, 341 (1994)
77. A.Waltermo, M.Sjoberg, B.Anhede, P.M.Claesson. *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 365 (1993)
78. M.A.G.Dahlgren, P.M.Claesson, R.Audebert. *J. Colloid Interface Sci.*, **166**, 343 (1994)
79. S.Biggs, A.D.Proud. *Langmuir*, **13**, 7202 (1997)
80. P.G.Hartley, P.J.Scales. *Langmuir*, **14**, 6948, 1998
81. И.П.Сергеева, Т.Б.Ермакова, В.Д.Соболев, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **65**, 662 (2003)
82. P.Berndt, K.Kurihara, T.Kunitake. *Langmuir*, **8**, 2486 (1992)
83. J.M.Berg, P.M.Claesson, R.D.Neuman. *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 182 (1993)
84. M.Malmsten, P.Claesson, G.Siegel. *Langmuir*, **10**, 1274 (1994)
85. T.Abraham, S.Giasson, J.F.Gohy, R.Jerome. *Langmuir*, **16**, 4286 (2000)
86. E.S.Pagac, R.D.Tilton, C.Prieve. *Langmuir*, **14**, 5106 (1998)
87. A.J.Milling, K.Kendall. *Langmuir*, **16**, 5106 (2000)
88. S.Biggs, J.L.Burns, Y.de Yan, G.J.Jameson. *Langmuir*, **16**, 9242 (2000)
89. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев. *Смачивающие пленки*. Наука, Москва, 1984
90. M.L.Gee, T.W.Healy, L.R.White. *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 19 (1989)
91. S.Balasubramanian, M.L.Klein, J.I.Siepmann. *J. Chem. Phys.*, **103**, 3184 (1995)
92. I.M.Tidswell, T.A.Rabedeau, P.S.Pershan. *Phys. Rev. B*, **49**, 10869 (1991)
93. M.L.Gee, T.W.Healy, L.R.White. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 450 (1990)
94. Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **62**, 581 (2000)
95. D.Beaglehole, E.Z.Radzinska, B.W.Ninham, H.K.Christenson. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2084 (1991)
96. M.L.Gee, T.W.Healy, L.R.White. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 514 (1989)
97. И.Н.Корнильев, З.М.Зорин, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **46**, 892 (1984)
98. D.McCormack, S.L.Carnie, D.Y.C.Chan. *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 177 (1995)
99. А.П.Ершов, З.М.Зорин, В.Д.Соболев, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **63**, 179 (2001)
100. L.Alexandrova, R.J.Pugh, F.Tiberg, L.Grigorov. *Langmuir*, **15**, 7464 (1999)
101. P.Somasundaran, S.Simpson, I.Ivanov, R.K.Jain, D.Sarkar. *Langmuir*, **15**, 7658 (1999)
102. З.М.Зорин, Е.К.Гасанов, Н.Е.Есипова, И.Н.Корнильев. *Коллоид. журн.*, **53**, 25 (1991)
103. T.Kolarov, R.Yankov, N.E.Esipova, D.Exerova, Z.Zorin. *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 519 (1993)
104. D.Exerova, N.V.Churaev, T.Kolarov, N.E.Esipova, N.Panchev, Z.M.Zorin. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **104**, 1 (2003)
105. N.P.Hankins, J.A.Haynes, S.D.Lubetkin. In *Chemicals, Colloids and Interfaces in Oil Production*. Technip, Paris, 1992. P. 59
106. B.P.Binks, W.S.Cho, P.D.I.Fletcher. *Langmuir*, **13**, 7180 (1997)
107. А.П.Ершов, Н.Е.Есипова, М.А.Захарова, З.М.Зорин, Г.А.Искандяр, Е.А.Маджарова, И.П.Сергеев, В.Д.Соболев, Т.Ф.Свитова, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **56**, 53 (1994)
108. Э.К.Гасанов, И.П.Сергеева, В.Д.Соболев, З.М.Зорин, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **53**, 617 (1991)
109. Н.Е.Есипова, С.В.Ицков, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **64**, 775 (2002)
110. И.П.Сергеева, Т.Б.Ермакова, Н.В.Чураев, К.Грундке, О.Юдин. *Коллоид. журн.*, **64**, 531 (2002)
111. Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **56**, 707 (1994)
112. Н.В.Чураев, В.Д.Соболев. *Коллоид. журн.*, **57**, 888 (1995)
113. Н.В.Чураев, В.Д.Соболев. *Коллоид. журн.*, **62**, 278 (2000)

PHYSICOCHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

N.V.Churaev

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095)952-5308

The results of modern theoretical and experimental studies dealing with constituents of the long-range surface forces determining the properties of dispersions and wetting liquid films are generalised.

Bibliography — 113 references.

Received 3rd July 2003