

УДК 541.18 + 532.6

ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ТОНКИХ ЖИДКИХ ПЛЕНОК

© 1992 г. *Бабак В.Г.*

Систематизированы и обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области линейного натяжения в термодинамике тонких жидких пленок и трехфазных систем за последние 20 лет. Проанализированы основные теории линейного натяжения, результаты измерения величины и знака линейного натяжения, данные численных расчетов линейного натяжения на основе различных термодинамических моделей. Полученные результаты обсуждены на основе обобщенной теории линейного натяжения.

Библиография-74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1777
II. Различные определения линейного натяжения	1778
III. Экспериментальное определение линейного натяжения	1783
IV. Теории линейного натяжения	1787
V. Расчет линейного натяжения численными методами	1793
VI. Заключение	1802

I. ВВЕДЕНИЕ

Линейное натяжение как фундаментальное понятие термодинамики поверхностных явлений возникает при описании механического равновесия и энергетических свойств тонких жидких пленок и трехфазных систем конечного размера. Линейное натяжение понимается либо как сила $\alpha(l)$, действующая вдоль линейной границы тонкой жидкой пленки или линии трехфазного контакта и стремящаяся сократить (при $\alpha > 0$) или увеличить (при $\alpha < 0$) длину контактной линии, либо как удельный (отнесенный к единице контактной линии) избыток свободной энергии (большого термодинамического потенциала) системы α [Дж/м]. Являясь по определению избыточной величиной, линейное натяжение может принимать различные численные значения в зависимости от выбора идеализированной термодинамической модели, служащей для описания реальной системы, включающей границу пленки или линию трехфазного контакта.

Представление о линейном натяжении используется в поверхностной и коллоидной химии при описании многочисленных процессов: гетерогенного образования новой

фазы [1—3], гидродинамики тонких жидких пленок [4], разрушения обычных и ньютоновских черных пленок [5, 6], бислойных мембран [7], адгезии жидких частиц [8] и др.

Согласно теоретическим оценкам линейного натяжения [9—15], его абсолютное численное значение должно составлять $10^{-11} — 10^{-10}$ Н. Несмотря на столь низкие значения линейного натяжения, его вклад в свободную энергию и механическое равновесие тонких жидких пленок и трехфазных систем предполагается существенным для высокодисперсных и коллоидных систем. В частности, именно влиянием отрицательного линейного натяжения авторы статей [1, 2, 14, 16—20] объясняют снижение работы образования зародышей новой фазы (размером 100 \AA) на твердых и жидких субстратах по сравнению с гомогенным зародышеобразованием.

Положительным линейным натяжением объясняется устойчивость ньютоновских черных пленок к прорыву в теориях их нуклеационного разрушения [7, 21—24]. С положительным линейным натяжением связывают устойчивость обычных черных пленок к прорыву или к спонтанному переходу в ньютоновские черные пленки в области контактов между пузырьками воздуха или микроскопическими твердыми сферами и межфазной поверхностью воздух — раствор [5, 25]. Линейное натяжение следует учитывать при расчете силы адгезии твердых частиц к межфазной поверхности воздух — вода при флотации [26]. Существованием избыточного двумерного давления α/r (где r — радиус кривизны контактной линии) объясняют наблюдаемую в экспериментах зависимость контактного угла в области мениска пленки от радиуса пленки r [10, 16, 27—39].

Следует, однако, отметить, что в настоящее время отсутствуют общепризнанные экспериментальные оценки линейного натяжения: согласно различным источникам его численное значение колеблется в пределах $-10^{-7} — +10^{-7}$ Н, и это для одинаковых систем [1, 15, 16, 35].

Анализ теоретических и экспериментальных работ, посвященных проблеме линейного натяжения, показывает [40—42], что во многих случаях используются различные термодинамические модели для определения линейного натяжения, что создает трудности при сравнении численных оценок α .

В данном обзоре проанализированы известные работы по проблеме линейного натяжения в термодинамике тонких жидких пленок на основе обобщенной теории линейного натяжения, развитой в работах [40, 42].

2. РАЗЛИЧНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Условно все известные работы по проблеме линейного натяжения можно разбить на две группы. К первой относятся работы, в которых использован так называемый «мембранный» подход к построению термодинамики тонких жидких пленок, предложенный Дерягиным с сотр. [43, 44]. Согласно этому подходу, термодинамической моделью тонкой жидкой пленки является разделяющая (по Гиббсу [45]) поверхность (мембрана нулевой толщины), относительно которой рассчитываются избытки соответствующих термодинамических величин (рис. 1, б).

Ко второй группе относятся исследования, в которых используется представление о пленке как о слое конечной толщины l_f , ограниченном двумя разделяющими поверхностями (рис. 1, а). Такой подход был предложен Русановым [46—48] и получил дальнейшее развитие в работах [41, 42, 50—56].

В рамках мембранного подхода условие механического равновесия симметричной круглой пленки радиуса r_0 (см. рис. 1, б) записывается в виде

$$\gamma + \frac{\alpha^f}{r_0} = 2\sigma_0 \cos \theta_0, \quad (1)$$

где γ — натяжение пленки, θ_0 — контактный угол, отвечающий радиусу пленки r_0 ; σ_0 — межфазное натяжение на границе с объемными фазами; α^f — линейное натяжение (в обозначениях работы [1]). Член α^f/r_0 имеет размерность [Н/м] и интерпрети-

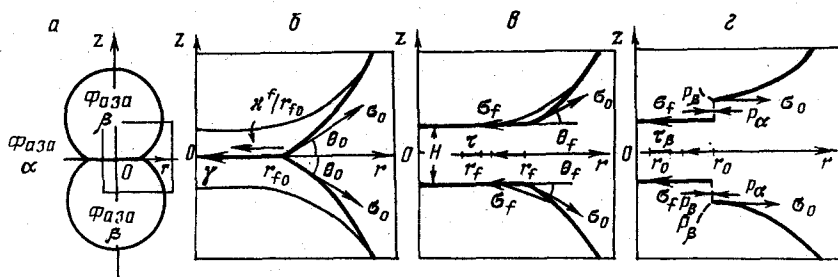


Рис. 1. Различные термодинамические модели тонкой жидкой пленки, используемые для определения линейного натяжения

a — при контакте двух одинаковых текучих частиц (фаза β) в жидкой среде (фаза α) возникает симметричная круглая жидкая пленка; *б* — мембранная модель жидкой пленки; *в* — модель жидкой пленки, основанная на представлении о двух разделяющих поверхностях, в случае отрицательной удельной свободной энергии взаимодействия в пленке толщиной H_f ; *г* — модель жидкой пленки в случае положительной удельной свободной энергии взаимодействия в пленке толщиной H_f

руется как двумерное давление, возникающее при изгибе контактной линии (по аналогии с капиллярным давлением P_c , возникающим при искривлении межфазной поверхности). В случае прямой контактной линии, т.е. при $r_{f0} \rightarrow \infty$, уравнение равновесия пленки (мембраны) имеет вид

$$\gamma = 2\sigma_0 \cos \theta_{0\infty} \quad (2)$$

где $\theta_{0\infty}$ — контактный угол, отвечающий $r_{f0} \rightarrow \infty$. Если пренебречь изменением натяжения пленки γ при изменении ее радиуса r_{f0} , то из уравнений (1) и (2) получим соотношение

$$\mathcal{A} = 2r_{f0}\sigma_0 (\cos \theta_0 - \cos \theta_{0\infty}), \quad (3)$$

которое служит основой для экспериментального определения линейного натяжения \mathcal{A} по зависимости $\theta_0(r_{f0})$.

Линейное натяжение \mathcal{A} , определенное в рамках мембранного подхода, используется, например, в работах [15, 16, 57].

В рамках метода двух разделяющих поверхностей условие механического равновесия симметричной круглой пленки запишется так (см. рис. 1, в) [49]:

$$2\sigma_f + \frac{\tau}{r_f} = 2\sigma_0 \cos \theta_f, \quad (4)$$

где σ_f — межфазное натяжение в пленке толщиной H_f , которое отличается от межфазного натяжения σ_0 и связано с ним соотношением

$$2\sigma_f = 2\sigma_0 + \Delta\Omega(H_f), \quad (5)$$

где $\Delta\Omega(H_f)$ — удельная свободная энергия взаимодействия между разделяющими поверхностями в пленке толщиной H_f , причем условием существования конечного контактного угла является $\Delta\Omega(H_f) < 0$; θ_f и r_f — контактный угол и радиус пленки (обратите внимание на то, что $\theta_f \neq \theta_0$ и $r_f \neq r_{f0}$ при $H_f \neq 0$); τ — линейное натяжение (в обозначениях работы [49]).

Если при изменении радиуса пленки r_f ее толщина H_f не меняется, то имеет место соотношение (аналогичное уравнению (3))

$$\tau = 2r_f\sigma_0 (\cos \theta_f - \cos \theta_{f\infty}), \quad (6)$$

где $\theta_{f\infty}$ — контактный угол для цилиндрических пленок (т.е. при $r_f \rightarrow \infty$),

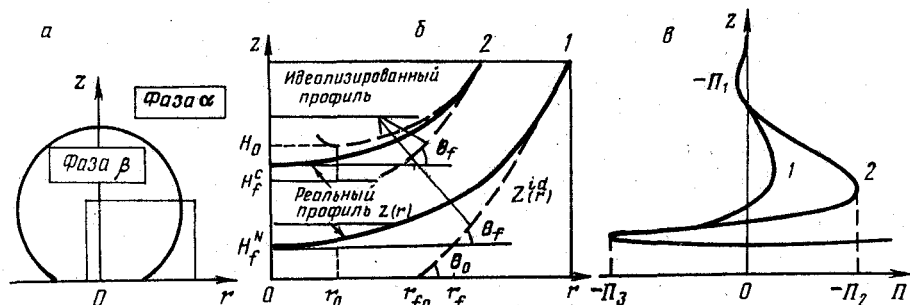


Рис. 2. К определению параметров, характеризующих профиль тонких жидких пленок (см. текст)

удовлетворяющий соотношению

$$\sigma_f = \sigma_0 \cos \theta_f. \quad (7)$$

Уравнение (6) служит основой для экспериментального определения линейного натяжения τ по измеряемой зависимости $\theta_f(r_f)$.

Отметим, что линейные натяжения σ_f и τ являются различными величинами, поскольку определены с помощью разных термодинамических моделей. Как показано в работах [40, 42], разность между σ_f/r_f и τ/r_f равна величине порядка $\Delta P H_f$ (где $\Delta P = P_\beta - P_\alpha$, P_α и P_β — гидростатические давления в фазах α и β соответственно (см. рис. 1, а), что для пленок толщиной $H_f \sim 50$ нм составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Н/м при $\Delta P \sim 100$ Па. При этом ошибка, связанная с отождествлением τ и σ_f , составляет $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Н для пленок радиусом $r_f \sim 100$ мкм, а относительная ошибка измерения линейного натяжения $\tau \sim 10^{-12}$ Н [49] порядка $\Delta P H_f / \tau \approx 500$. Таким образом, отождествление линейных натяжений τ и σ_f (что имеет место в ряде работ) может привести к существенным ошибкам в оценке их численных значений при $H_f \neq 0$, причем тем большим, чем больше произведение $\Delta P H_f$.

Следует напомнить, что контактные углы θ_f или θ_0 определяются согласно следующей процедуре (см. рис. 2, а). Поскольку реальный профиль $z(r)$ пленки в переходной области мениска в большинстве случаев экспериментально не определяется с необходимой точностью (из-за чрезвычайной малых размеров этой области), вводят в рассмотрение идеализированный профиль $z_{id}(r)$, который по определению совпадает с реальным профилем $z(r)$ в области объемного мениска (где расклинивающее давление равно нулю (рис. 2, б), и экстраполируется на переходную область пленки в предположении отсутствия там взаимодействия между межфазными поверхностями. Идеализированный профиль пленки $z_{id}(r)$ определяется с высокой точностью интерференционным методом (так называемым «топографическим» методом [58]). Известно, что при отрицательных значениях удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f имеет место соотношение [49]

$$\Delta\Omega(H_f) = \int_{H_f}^{\infty} \Pi(H) dH, \quad (8)$$

и идеализированный профиль $z_{id}(r)$ с необходимостью пересекает плоскость $z = z_f = H_f/2$, образуя с ней контактный угол θ_f , причем для цилиндрических пленок выполняется соотношение (7). Если же $\Delta\Omega(H_f)$ отрицательно и к тому же достаточно велико по абсолютному значению, то идеализированный профиль $z_{id}(r)$ может пересечь также и плоскость $z = 0$ под контактным углом θ_0 , и для цилиндрических пленок будет выполняться соотношение (2).

В случае, когда $\Delta\Omega(H_f) > 0$; идеализированный профиль $z_{id}(r)$ проходит выше плоскости $z = z_f = H_f/2$ (см. рис. 2, б) и характеризуется минимумом $z_0 = H_0/2$ при $r = r_0$ [59—61]. Если контактная линия прямая, т.е. $r_0 \rightarrow \infty$, то справедливо соотношение

$$\Delta\Omega(H_f) = \Delta P(H_{0\infty} - H_f), \quad (9)$$

где $H_{0\infty} = 2z_{0\infty}$, $z_{0\infty}$ — значение минимума профиля пленки при $r_0 \rightarrow \infty$.

Впервые соотношение (9) было использовано для экспериментальной оценки удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в водных пленках, стабилизированных адсорбционными слоями поливинилового спирта [62], и показано, что $\Delta\Omega(H_f) = +2 \cdot 10^{-7}$ Дж/м². Соотношение (9) использовано в работе [63] для экспериментального определения $\Delta\Omega(H_f)$ в случае смачивающих пленок водных растворов в электролитах на кварце. Для таких пленок получено $\Delta\Omega(H_f) = +2 \cdot 10^{-5}$ Дж/м².

Определение линейного натяжения τ_B для пленок с положительным $\Delta\Omega(H_f)$ впервые введено в работах [55, 64, 65]

$$\Delta\Omega(H_f) + \frac{\tau_B}{r_0} = \Delta P(H_0 - H_f) \quad (10)$$

или, с учетом (5):

$$2\sigma_f + \frac{\tau_B}{r_0} = 2\sigma_0 + \Delta P(H_0 - H_f). \quad (11)$$

Уравнение (10) переходит в (9) при $r_0 \rightarrow \infty$. Если при этом толщина пленки H_f и разность гидростатических давлений остаются постоянными, то $\Delta\Omega(H_f)$ также не изменится, и, комбинируя уравнения (9) и (10), получаем

$$\tau_B = r_0 \Delta P[H_0(r_0) - H_{0\infty}], \quad (12)$$

где $H_0(r_0)$ — минимальная толщина идеализированного профиля пленки радиусом r_0 . Соотношение (12) может служить основой для экспериментального определения линейного натяжения τ_B по зависимости $H_0(r_0)$, но только при условии, что при изменении r_0 значения H_f и ΔP остаются постоянными.

На рис. 1, в представлена схема, иллюстрирующая условие механического равновесия жидких пленок при положительной величине $\Delta\Omega(H_f)$.

Изложенные представления и определения линейных натяжений σ^f , τ и τ_B симметричных жидких пленок могут быть распространены на случай несимметричных жидких пленок и трехфазных систем (рис. 3).

Для случая контакта трех различных текучих (жидких или газообразных) фаз (рис. 3, а) условие механического равновесия имеет вид

$$\sigma_{13} \cos \theta + \frac{\sigma^f}{r_0} = \sigma_{12} \cos \psi_c + \sigma_{23} \cos \varphi_c. \quad (13)$$

Если межфазные натяжения σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} известны, то, измеряя контактные углы θ , ψ_c и φ_c и радиус контактной линии r_0 , можно определить линейное натяжение σ^f [18, 31, 39]. Когда межфазное натяжение σ_{13} неизвестно, к уравнению (13) следует добавить еще одно уравнение равновесия

$$\sigma_{13} \sin \theta = \sigma_{23} \sin \varphi_c - \sigma_{12} \sin \psi_c. \quad (14)$$

Если фазы 1 и 3 одинаковы, то $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_0$ и $\sigma_{13} = \gamma$ (рис. 3, б), получим систему уравнений, описывающих механическое равновесие фаз и позволяющих определить σ^f [5, 34, 35],

$$\gamma \cos \theta_0 + \frac{\sigma^f}{r_0} = \sigma_0 (\cos \varphi_c + \cos \psi_c), \quad (13')$$

$$\gamma \sin \theta_0 = \sigma_0 (\sin \varphi_c - \sin \psi_c). \quad (14')$$

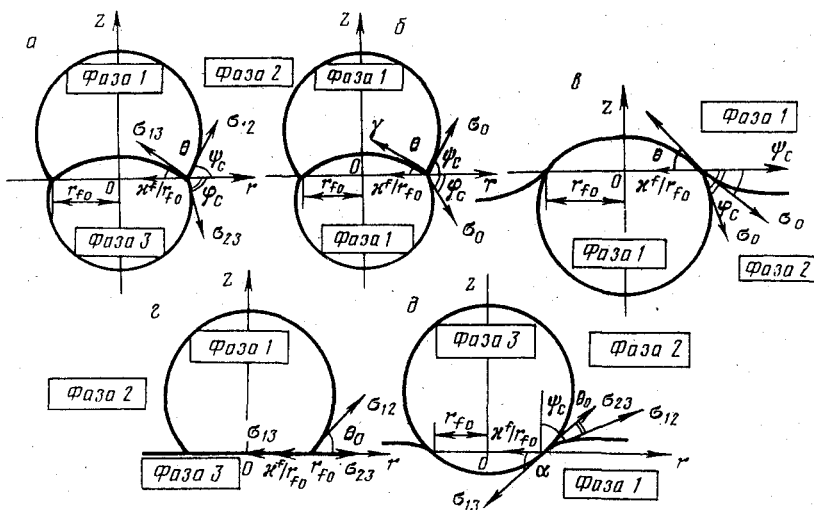


Рис. 3. К определению линейного натяжения в случае несимметричных жидких пленок (см. текст)

Когда одна из фаз твердая (рис. 3, г, д), межфазные натяжения σ_{13} и σ_{23} неизвестны, и условие механического равновесия трехфазной линии контакта радиусом r_{f0} записывается в виде (для плоской твердой поверхности, см. рис. 3, г)

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} + \frac{\alpha^f}{r_{f0}} = \sigma_{12} \cos \theta_0. \quad (15)$$

В предположении, что разность $\Delta\sigma = \sigma_{13} - \sigma_{23}$ остается постоянной при изменении радиуса r_{f0} контактной линии, можно записать соотношение, аналогичное (3),

$$\alpha^f = r_{f0} \sigma_{12} (\cos \theta_0 - \cos \theta_{0\infty}), \quad (16)$$

позволяющее определить линейное натяжение α^f , измеряя зависимость $\theta_0(r_{f0})$ [32, 38]. В случае сферической твердой поверхности (см. рис. 3, д) условие механического равновесия имеет вид

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} + \frac{\alpha^f}{r_{f0}} \cos \alpha = \sigma_{12} \cos \theta_0. \quad (15')$$

Все рассмотренные определения линейного натяжения основаны на представлении линейного натяжения в виде силы, растягивающей или сжимающей контактную линию. Такой подход к определению линейного натяжения можно условно назвать динамическим.

Другой подход (условно называемый энергетическим) основан на представлении линейного натяжения в виде избытка свободной энергии α , отнесенного к единице длины контактной линии [12, 15, 18, 20]. В перечисленных работах используется «мембранная» модель жидких пленок и трехфазных систем. В частности, Роулинсон и Уиндом [12] определили линейное натяжение α , заменив реальную систему, включающую линию трехфазного контакта (рис. 4, а), на идеализированную модель, в которой поверхности A_{12}^{id} , A_{23}^{id} и A_{13}^{id} имеют постоянную среднюю кривизну и постоянные (вплоть до пересечения поверхностей и контактной линии) межфазные натяжения σ_{12} , σ_{23} и σ_{13} . При этом свободная энергия (большой термодинамический потенциал) идеализированной системы Ω^{id} записывается в виде

$$\Omega^{id} = -P_1 V_1^{id} - P_2 V_2^{id} - P_3 V_3^{id} + \sigma_{12} A_{12}^{id} + \sigma_{23} A_{23}^{id} + \sigma_{13} A_{13}^{id} + \alpha L, \quad (17)$$

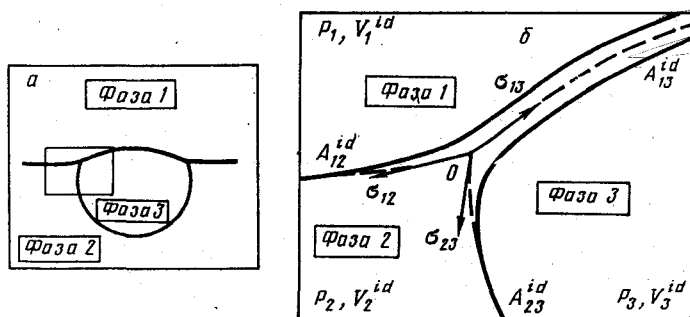


Рис. 4. К определению линейного натяжения как удельного (отнесенного к единице длины контактной линии) избытка свободной энергии системы, включающей тонкую жидкую пленку (см. текст)

где L — длина контактной линии. Линейное натяжение \mathfrak{A} находится из условия энергетической эквивалентности реальной и идеализированной систем, т.е. из равенства $\Omega = \Omega^{id}$, где Ω — свободная энергия реальной системы, которая предполагается известной.

В случае контакта жидкой капли (фаза 1) с твердой поверхностью (фаза 3) в газовой среде (фаза 2) выражение для работы образования такой капли (применительно к случаю гетерогенного зародышеобразования капель воды на гидрофобных поверхностях) записывается в виде [1, 15, 20, 66, 67] (в наших обозначениях)

$$-W = \Delta\Omega = -\Delta P V_1^{id} + \sigma_{12} A_{12}^{id} + \Delta\sigma \pi r_{f0}^2 + 2\pi r_{f0} \mathfrak{A}, \quad (18)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_{13} - \sigma_{23} - \sigma_{12}$; $\Delta P = P_1 - P_2$; V_1^{id} и A_{12}^{id} — объем и площадь поверхности капли (идеализированной модели капли (см. выше)). Авторы указанных работ определяют линейное натяжение \mathfrak{A} на основе измерения работы гетерогенного зародышеобразования капель воды из пересыщенного пара на гидрофобных (жидких и твердых) подложках.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ





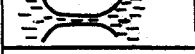




В табл. I представлены результаты экспериментального определения линейного натяжения \mathfrak{A} .

Обращает на себя внимание отсутствие корреляции между величиной и знаком линейного натяжения, с одной стороны, и другими физико-химическими параметрами, например величиной контактного угла, с другой стороны. Кроме того, разброс значений \mathfrak{A} , измеренных для одинаковых систем различными авторами, составляет 3—4 десятичных порядка [33—35]. Если Гайдос и Ньюман [38], а также Велидж и Шюрх [39] получили положительное значение \mathfrak{A} , измеряя зависимость контактного угла θ_0 от радиуса контактной линии r_{f0} (т.е. они обнаружили увеличение θ_0 при уменьшении r_{f0}), то Гуд и Ку [32] зафиксировали уменьшение θ_0 при уменьшении r_{f0} (т.е. отрицательное значение линейного натяжения \mathfrak{A}). Впрочем, авторы работы [32] склонны считать, что такая зависимость $\theta_0(r_{f0})$ объясняется влиянием шероховатости твердой поверхности, и поэтому назвали \mathfrak{A} «псевдолинейным натяжением».

Результаты экспериментального определения линейного натяжения \mathfrak{A} приводят авторов работ [14—16, 68] к следующим выводам о влиянии физико-химических факторов на величину \mathfrak{A} .

При относительно невысоком коагуляционном барьере Π_2 (см. рис. 2, в, кривая 1) могут образовываться очень тонкие ньютоновские черные пленки (бислойные

Результаты экспериментального измерения величины и знака линейного натяжения α

α, H	Система	Схема опыта	θ_0 , град	Ссылки
$\pm 6 \cdot 10^{-8}$	Масло/анилин/вода		> 10	[31]
$-10^{-6} + -10^{-5}$	Воздух/вода/твердая поверхность		> 10	[32]
$+1,25 \cdot 10^{-10}$	Воздух/твердая поверхность/вода		~ 25	[25]
$+10^{-10} + +10^{-9}$	Воздух/вода/воздух		~ 8	[5]
$-1,7 \cdot 10^{-11}$	Воздух/вода/воздух		< 1	[33]
$-10^{-9} + +10^{-9}$	То же		~ 9	[34—36]
$-1,9 \cdot 10^{-10}$	Газ/вода/гексадекан		~ 50	[1, 20]
$+3 \cdot 10^{-6}$	Воздух/масло/тефлон		40—50	[38]
$+2,4 \cdot 10^{-8}$	Вода/дибутилфталат/фторуглерод		30— 150	[39]

мембраны) с толщиной H_f^N меньше 10 нм (см. рис. 2, б, кривая 1) и контактными углами $\theta_0 \sim 10^\circ$. Такие пленки образуются, например, в области контакта между пузырьками воздуха в водном растворе NaDDS при концентрации электролита NaCl $c_{\text{NaCl}} > 0,36$ моль/л [5, 26, 34, 36, 68]. Линейное натяжение α' в таких пленках отрицательно и составляет $\alpha' \approx -10^{-9}$ Н. При повышении коагуляционного барьера Π_2 (кривая 2 на рис. 2, в), что достигается снижением концентрации электролита NaCl , величина контактного угла θ_0 закономерно уменьшается, т.е. отрицательная удельная свободная энергия взаимодействия $\Delta\Omega(H_f^N)$ уменьшается по абсолютной величине. Например, при $c_{\text{NaCl}} = 0,32$ моль/л контактный угол равен $\sim 8^\circ$, а линейное натяжение изменяло знак на положительный и было равно $\alpha' \approx +10^{-9}$ Н [5] (см. табл. 1).

При еще большей высоте коагуляционного барьера Π_2 (кривая 2 на рис. 2, в), когда капиллярное давление P_c в пленке меньше, чем Π_2 , образуются относительно толстые обычные черные пленки с толщиной $H_f^N > 10$ нм (кривая 2 на рис. 2, б). Если при этом величина $\Delta\Omega(H_f^N)$ отрицательна, то образуется контактный угол θ_f . Если абсолютное значение $\Delta\Omega(H_f^N)$ достаточно велико, то может образоваться контактный угол θ_0 (как в случае кривой 1 на рис. 2, б). Согласно измерениям Коларова и Зорина [33], величина контактного угла для $c_{\text{NaCl}} = 0,1$ моль/л составляет $\theta_0 < 0,5^\circ$. Для обычных черных пленок авторы работы [68] обнаружили, что α' положительно. Этому выводу противоречат результаты измерения линейного натяжения Коларова и Зорина [33], получившие отрицательное линейное натяжение $\alpha' = -1,7 \cdot 10^{-11}$ Н. Данное значение α' хорошо согласуется с численными значениями линейного натяжения τ , приведенными в работе [49] для обычных черных пленок.

Перечислим другие известные методы экспериментального определения линейного натяжения α' .

Торза и Мэйсон [31] измерили контактные углы, образующиеся при контакте капель силиконового масла (фаза 1) и анилина (фаза 3) в воде (фаза 2) (см. рис. 3, а), и вычислили линейное натяжение α^f по формуле (13). Найденные ими значения находятся в пределах $\pm 6 \cdot 10^{-8}$ Н, что, согласно [15, 16], свидетельствует о недостаточной точности метода.

В эксперименте, описанном в работе [25], стеклянные микросферы (фаза 1) различного диаметра (< 50 мкм), обработанные водным 0,01 М раствором октилтриметиламмонийбромида, свободно падали в воде (фаза 2) и приходили в контакт с межфазной поверхностью вода — воздух (фаза 3) (см. рис. 3, д). Обнаружено, что сферы с радиусом, меньше некоторого критического радиуса R_c , образовывали обычные черные пленки с относительно большой толщиной H_f^c (см. рис. 2, б, кривая 2), поскольку их масса была недостаточна, чтобы преодолеть коагуляционный барьер Π_2 . Согласно представлениям авторов [25], положительное линейное натяжение α^f , стремящееся сократить контактную линию, препятствует прорыву жидкой пленки воды. Микросферы, имеющие радиус больший, чем R_c , преодолевают линейное натяжение и прорывают обычную черную пленку, что фиксируется визуально с помощью микроскопа. Линейное натяжение вычислялось по формуле [16, 25]

$$\alpha^f = \frac{(2\rho g \sigma)^{1/2}}{3} (1 - \cos \theta_0) R_c^2, \quad (19)$$

причем для известных значений $\theta_0 = 25^\circ$, $\sigma = 70$ мДж/м² и $\rho = 1,48$ г/см³ получено $R = 20$ мкм, и $\alpha^f = +1,25 \cdot 10^{-10}$ Н.

В эксперименте, описанном в [5], использовался аналогичный метод [25], однако вместо стеклянных сфер работали с микроскопическими пузырьками газа (фаза 3), которые всплывали в водном растворе NaDDS (фаза 2) и приходили в контакт с межфазной поверхностью вода — воздух (фаза 1) (см. рис. 3, в). При уменьшении радиуса пузырька (в результате диффузии газа через пленку) радиус уменьшался, а капиллярное давление P_c увеличивалось, и при условии $P_c > \Pi_2$ (см. рис. 2, в) обычные черные пленки толщиной H_f^c (кривая 2 на рис. 2, б), которые образовывались вначале, спонтанно превращались в тонкие ньютоновские черные пленки толщиной H_f^N (кривая 1 на рис. 2, б), что фиксировалось в микроскопе по резкому изменению их отражающей способности (серый цвет сменялся черным) и по увеличению их радиуса.

Согласно представлениям авторов работ [5, 25], переходу обычных черных пленок в ньютоновские препятствует положительное линейное натяжение, которое стремится сократить длину контактной линии и тем самым оказывает сопротивление увеличению площади пленки. При этом выражение для линейного натяжения α^f , полученное из условия механического равновесия пузырька, имеет вид (в наших обозначениях)

$$\alpha^f = 2 \sqrt{\frac{2}{3} \rho g \sigma_0} (1 - \cos \theta_{0\infty}) R_{cr}^2, \quad (20)$$

где $\theta_{0\infty}$ — контактный угол, отвечающий пленкам бесконечно большого размера (т.е. прямолинейной контактной линии), R_{cr} — критический радиус пузырька газа, отвечающий прорыву обычной черной пленки.

В работе [40] отмечено, что изложенное представление о роли линейного натяжения в обеспечении устойчивости обычных черных пленок является упрощенным и, вообще говоря, неверным, поскольку такой же эффект (т.е. сопротивление пленки увеличению ее площади) возникает и при отрицательном линейном натяжении, поскольку определяется в основном вкладом объемных и поверхностных сил в изменение свободной энергии пленки (а не линейных сил, как это могло бы показаться на первый взгляд). В работе [8] дано альтернативное объяснение результатам на основе разработанной теории адгезии жидких частиц.

Рассмотрим результаты измерения линейного натяжения α , полученные путем измерения работы гетерогенного зародышеобразования водной фазы из пересыщенного пара на гидрофобных подложках [1, 15, 20, 66, 67]. Логика рассуждений авторов этих экспериментов заключается в следующем.

Измеряя критическое пересыщение S_0 паров воды в камере, определяют радиус кривизны R поверхности зародышей воды по формуле Томпсона — Гиббса

$$P_c = \frac{kT}{\bar{v}} \ln S_0, \quad (21)$$

где $P_c = 2\sigma_0/R$ — капиллярное давление в зародыше воды, \bar{v} — молярный объем воды, k — постоянная Больцмана. Затем, полагая, что процесс гетерогенного возникновения новой фазы при достигнутом критическом пересыщении S_0 паров воды является безбарьерным, т.е. отвечает равенству нулю работы W образования таких зародышей, записывают выражение (18) в виде (в случае твердой гидрофобной поверхности, изображенной на рис. 3, з):

$$0 = W = \frac{2}{3} \sigma_{12} \pi R^2 (1 + \cos^3 \theta_0) + \pi r_{f0}^2 \Delta\sigma + 2\pi r_{f0} \alpha, \quad (22)$$

где $r_{f0} = R \sin \theta_0$ — радиус контакта зародыша с твердой подложкой. Уравнение (22) устанавливает взаимосвязь между линейным натяжением α и параметрами θ_0 (контактный угол), R (радиус зародыша), а также σ_{12} и $\Delta\sigma$. Используя затем соотношение (15), связывающее линейное натяжение α с контактным углом θ_0 , авторы, решают уравнение (22) и получают значение линейного натяжения α (при допущении, что $\alpha = \alpha'$).

Аналогичным образом может быть найдено значение линейного натяжения в случае гетерогенного зародышеобразования на жидкой гидрофобной подложке (рис. 4, а).

В работе [1] Шелудко с сотр. приводит результаты одного из экспериментов: $S_0 = 41,9\%$ и $R \approx 3$ нм, а также значение вычисленного линейного натяжения $\alpha = -0,8 \cdot 10^{-10}$ Н (использованы такие значения параметров: $\sigma_{12} = 24,1$ мДж/м², $\sigma_{23} = 53,2$ мДж/м², $\sigma_{13} = 73$ мДж/м², $\theta_{0\infty} = 28,93^\circ$ и $\varphi_{c\infty} = 41,59^\circ$ (см. рис. 3, в)).

Авторы работы [1] полагают, что если не учитывать отрицательное линейное натяжение, которое снижает работу гетерогенного зародышеобразования, то соответствующее критическое пересыщение было бы значительно выше, причем для приведенного примера оно составило бы $S_0 = 105\%$, т.е. в 2,5 раза выше.

Полученная оценка линейного натяжения $\alpha = -0,8 \cdot 10^{-10}$ Н, а также сама возможность использования описанного метода для определения линейного натяжения, подверглась критике в работах [40, 42]. Основные возражения против возможности определения таким способом линейного натяжения сводятся к следующему.

1. Точность представления контактных углов $\theta_{0\infty}$ и $\varphi_{c\infty}$ слишком завышена. Ошибка измерения этих углов порядка $0,5^\circ$ (такая точность является предельной для метода «лежащей» капли) отвечает ошибке определения линейного натяжения порядка $\Delta\alpha \approx \pm 10^{-10}$ Н, т.е. порядка измеренного значения $\alpha = -0,8 \cdot 10^{-10}$ Н.

2. Для капель размером 3 нм межфазные натяжения σ_{12} , σ_{23} и σ_{13} отличаются от соответствующих макроскопических значений, поскольку размер капель соизмерим с радиусом действия поверхностных (молекулярных и ионно-электростатических) сил. В этом случае вещество капли не может считаться фазой в термодинамическом смысле, и замена межфазных натяжений на их макроскопические значения фактически означает, что к контактной линии относят объемные и поверхностные избытки термодинамических параметров, сильно отличающихся от соответствующих значений референтной фазы 3 (см. рис. 4). В частности, снижение критического пересыщения зародышеобразования S_0 более правдоподобно может быть объяснено, например

снижением значений межфазного натяжения для капель столь малых размеров, как $R = 3$ нм, а не влиянием линейного натяжения.

Что касается смачивающих пленок, то в настоящее время известна только одна попытка экспериментального определения линейного натяжения τ_B (см. уравнение (11) [63]). Авторы использовали соотношение (12) для расчета линейного натяжения τ_B и получили значение $\tau_B \approx +3 \cdot 10^{-11}$ Н из экспериментальной зависимости $H_0(r_0)$ (см. рис. 3, 2) в предположении постоянства толщины пленки $H_f(h_0$ в обозначениях авторов статьи [63]). В связи с этим отметим, что поскольку толщины H_0 и H_f пленки в функции радиуса r_0 определяются с точностью ± 5 нм, и H_f могла уменьшаться при увеличении r_0 (т.е. при увеличении разности гидростатических давлений ΔP), вместо соотношения (12) следует пользоваться соотношением

$$\frac{\tau_B}{r_0} = \Delta P[H_0(r_0) - H_0(\infty)] - 2\Delta\sigma_f(r_0), \quad (23)$$

где $\Delta\sigma_f(r_0) = \sigma_f(r_0) - \sigma_f(\infty)$, причем, имеет место приближенное соотношение

$$2\Delta\sigma_f(r_0) \approx \int_{H_f(r_0)}^{H_f(\infty)} \Pi(H) dH \approx \Delta P[H_f(r_0) - H_f(\infty)]. \quad (24)$$

Воспользуемся экспериментальными данными статьи [63] для оценки ошибки измерения линейного натяжения $\Delta\tau_B$ в связи с неучтенной возможностью изменения реальной толщины пленки $\Delta H \approx \pm 5$ нм. Учитывая $\Delta P \approx 150$ Па, для пленки радиусом $r_0 = 50$ мкм получим

$$\Delta\tau_B = r_0 \Delta\sigma_f(r_0) \approx (50 \cdot 10^{-6}) \cdot 150 \cdot (\pm 5 \cdot 10^{-9}) = \pm 3,7 \cdot 10^{-11} \text{ Н.}$$

Очевидно, что ошибка в определении линейного натяжения совпадает с самой измеряемой величиной.

IV. ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Проанализируем известные теории линейного натяжения, устанавливающие взаимосвязь между величиной линейного натяжения, с одной стороны, и физико-химическими параметрами, такими как радиус r и толщина H жидкой пленки, капиллярное давление P_c , межфазное натяжение σ_0 , в том числе параметрами, характеризующими форму изотермы расклинивающего давления $\Pi(H)$ в функции локальной толщины пленки H , с другой стороны.

Впервые аналитическое выражение для линейного натяжения τ (см. уравнение (4)) предложено де Фейтером и Фраем [49], которые использовали термодинамическую модель пленки, основанную на представлении о двух разделяющих поверхностях (см. рис. 2, в). Авторы рассмотрели механическое равновесие элемента объема $ABCDEFGL$ симметричной круглой жидкой пленки (рис. 5, а) и записали фундаментальное уравнение равновесия такой пленки, приравняв нулю проекцию на ось Or результирующей всех поверхностных и объемных сил, действующих на указанный элемент объема,

$$\frac{d}{dr} = [2\sigma(H)r \cos \varphi(H) + \Delta P \Pi r] - [2 \frac{\sigma(H)}{\cos \varphi(H)} + \Delta P H] = 0, \quad (25)$$

где $\sigma(H)$ — локальное межфазное натяжение в пленке толщиной H ; $\varphi(H)$ — локальный контактный угол; $\Delta P = P_\beta - P_\alpha$ — разность гидростатических давлений в фазах β и α соответственно. Далее из условия механической эквивалентности (в

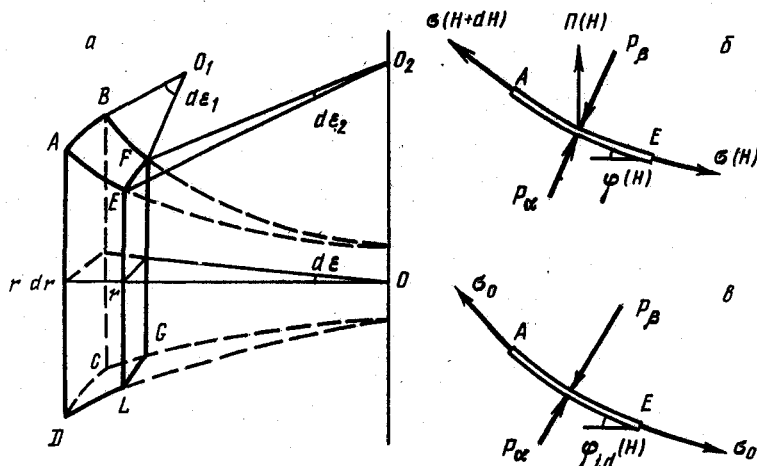


Рис. 5. К выводу фундаментального уравнения равновесия тонкой жидкой пленки (26)

a — элемент объема круглой жидкой пленки; *б* — равновесие поверхности пленки в переходной области; *в* — равновесие поверхности пленки в области Плато

смысле механического равновесия) реальной пленки (см. рис. 5, *б*) и идеализированной модели (рис. 5, *в*) авторы получили уравнение (4) и аналитическое выражение для линейного натяжения (см. рис. 2, *в*):

$$\tau = \int_0^R \left[\frac{2\sigma(H)}{\cos \varphi(H)} + \Delta PH \right] dr - \int_{r_f}^R \left[\frac{2\sigma_0}{\cos \varphi_{id}(H)} + \Delta PH_{id} \right] dr_{id} - (2\sigma_f + \Delta PH_f) r_f, \quad (26)$$

где R — расстояние по оси O_r , отвечающее равенству нулю расклинивающего давления, т.е. $\sigma(H) = \sigma_0$, где σ_0 — межфазное натяжение невзаимодействующих поверхностей, *id* означает, что соответствующая величина относится к идеализированному профилю. В работах [41, 42, 55] показано, что выражение (26), полученное де Фейтером и Фраем [49] для круглых пленок (т.е. для искривленной контактной линии), является ошибочным, хотя и стремится асимптотически к правильному выражению для прямой контактной линии (при $r_f \rightarrow \infty$)

$$\tau = \int_{H_f}^{\infty} \sigma(H) \sin \varphi(H) dH - \int_{H_f}^{\infty} \sigma_0 \sin \varphi_{id}(H) dH_{id}. \quad (27)$$

Авторы получили для случая прямой контактной линии выражение, связывающее линейное натяжение τ с удельной свободной энергией взаимодействия $|\Delta\Omega(H_f)|$ (см. уравнение (8) в предельном случае, когда $\Delta\Omega(H_f) \ll \sigma_0$)

$$\tau = \sigma_0^{1/2} \left\{ \int_{H_f}^{\infty} \left[\Delta\Omega(H) - \Delta\Omega(H_f) + \Delta P(H - H_f) \right]^{1/2} dH - \int_{H_f}^{\infty} \left[-\Delta\Omega(H_f) + \Delta P(H_{id} - H_f) \right]^{1/2} dH_{id} \right\}, \quad (28)$$

или, для весьма малых контактных углов θ_f (пренебрегая членами, содержащими ΔP)

$$\tau \approx \sigma_0^{1/2} \left\{ \int_{H_f}^{\infty} [\Delta\Omega(H) - \Delta\Omega(H_f)]^{1/2} - [-\Delta\Omega(H_f)]^{1/2} \right\} dH. \quad (29)$$

Соотношения (27) и (28) были использованы авторами работы [49] для численной оценки линейного натяжения в случае обычных и ньютоновских черных пленок.

Приближенное выражение для τ (типа уравнения (26)) впоследствии было получено авторами [15, 69, 70].

Точное аналитическое выражение (26) для линейного натяжения τ было впервые получено Бабаком [55, 64, 65] на основе разработанной термодинамики переходной области тонких жидких пленок [41]. В частности, в работе [55] показано, что механическое равновесие элемента объема тонкой жидкой пленки (см. рис. 5, а), который рассмотрен де Фейтером и Фраем [49], описывается системой уравнений:

$$\sigma(H)k(H) + \Pi(H) \cos \varphi(H) - \Delta P = 0, \quad (30)$$

$$\Pi(H) = - \left. \frac{\partial \sigma(H)}{\partial H} \right|_{T, \mu, A}, \quad (31)$$

где $\Pi(H)$ — расклинивающее давление в пленке в функции локальной толщины пленки H ; $k(H)$ — средняя кривизна поверхности пленки, которая для круглой пленки может быть представлена в виде

$$k(H) = \frac{d \sin \varphi(H)}{dr} + \frac{\sin \varphi(H)}{r}. \quad (32)$$

Уравнение Гиббса — Дюгема (31) фактически описывает равновесие поверхности пленки в направлении касательной к этой поверхности, поскольку может быть представлено в виде (с учетом того, что $dH = dl/2 \sin \varphi(H)$, dl — элемент длины касательной)

$$\Pi(H) \sin \varphi(H) dl = -2d\sigma(H). \quad (33)$$

Уравнение (30) описывает равновесие поверхности пленки в направлении к ее нормали (см. рис. 5, а) в условиях существования градиента межфазного натяжения в переходной области пленки.

Уравнение (30) переходит в известное уравнение механического равновесия плоскопараллельной пленки толщиной H_f (которое является также определением расклинивающего давления, предложенным Дерягиным и Чураевым [72]):

$$\Pi(H_f) = \Delta P = P_\beta - P_\alpha \quad (34)$$

с учетом того, что в этой области $k(H_f) = 0$ и $\varphi(H_f) = 0$ и в уравнении Лапласа для невзаимодействующих поверхностей натяжения в области объемного мениска пленки

$$\sigma_0 k_0 = \Delta P = P_\beta - P_\alpha, \quad (35)$$

поскольку $\sigma(H) = \sigma_0$ и $\Pi(H) = 0$.

Точное аналитическое выражение для линейного натяжения τ_d имеет вид [55, 64, 65]

$$\tau_d = r_f \left\{ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H) \sin \varphi(H)}{r} dH - \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma_0 \sin \varphi_{id}(H)}{r_{id}} dH_{id} \right\}, \quad (36)$$

где τ_d является «динамическим» линейным натяжением (см. рис. 2, в), полученным из условия механического равновесия элемента объема жидкой пленки (см. рис. 5, а), в отличие от «энергетического» линейного натяжения τ_e , входящего в выражение (17) для свободной энергии пленки.

Выражение для τ_d получено следующим образом. Интегрирование фундаментального уравнения механического равновесия (30) по толщине $H(r)$ реального профиля в пределах от некоторого локального значения H до значения H_p , расположенного в области Плато мениска (где $\varphi(H_p) = \varphi_p$ и $\Pi(H_p) = 0$) приводит к инварианту, не зависящему от локальной толщины пленки:

$$2\sigma_0 \cos \varphi(H) + \Delta P H + \Delta \Omega(H) + \tau_0(H) + \int_H^{H_p} \frac{\sigma(H) \sin \varphi(H)}{r} dH = 2\sigma_0 \cos \varphi_p + \Delta P H_p, \quad (37)$$

где функция

$$\tau_0(H) = \int_H^\infty \left[\frac{1}{2} \Delta \Omega(H) \frac{d \sin \varphi(H)}{dr} - \Pi(H) (1 - \cos \varphi(H)) \right] dH. \quad (38)$$

тождественно равна нулю [42].

Аналогичным образом, интегрируя уравнение Лапласа (35) (см. рис. 5, б) по толщине идеализированного профиля $H_{id}(r)$ в пределах от H_{id} до H_p , также получаем инвариант, не зависящий от толщины идеализированного профиля

$$2\sigma_0 \cos \varphi_{id}(H) + \Delta P H_{id} + \int_{H_{id}}^{H_p} \frac{\sigma_0 \sin \varphi_{id}(H)}{r_{id}} dH_{id} = 2\sigma_0 \cos \varphi_p + \Delta P H_p, \quad (39)$$

Приравнявая инварианты (37) и (39), получаем фундаментальное уравнение, впервые предложенное в работах [55, 64]:

$$\begin{aligned} 2\sigma_0 \cos \varphi(H) + \Delta P H + \Delta \Omega(H) + \int_H^{H_p} \frac{\sigma(H) \sin \varphi(H)}{r} dH = \\ = 2\sigma_0 \cos \varphi_{id}(H) + \Delta P H_{id} + \int_{H_{id}}^{H_p} \frac{\sigma_0 \sin \varphi_{id}(H)}{r_{id}} dH_{id}, \end{aligned} \quad (40)$$

которое справедливо при любых значениях $H(r)$ и $H_{id}(r)$ в области их определения. Это уравнение является универсальным и позволяет получить все известные уравнения равновесия пленки, выведенные на основании различных термодинамических моделей, а также соответствующие выражения для линейных натяжений. Продемонстрируем это утверждение на следующих примерах.

Если подставить в левую часть уравнения (40) значения $H = H_f$ и $\varphi(H_f) = 0$, а в правую часть значения $H_{id} = H_f$ и $\varphi_{id}(H_f) = \theta_f$ (см. рис. 2, в), то с учетом $\Delta \Omega(H_f) = 2\sigma_f - 2\sigma_0$ получим

$$2\sigma_f + \frac{\tau_d}{r_f} = 2\sigma_0 \cos \theta_f,$$

что совпадает с уравнением (4), определяющим равновесие пленки в рамках модели двух разделяющих поверхностей, причем линейное натяжение τ_d задается точным аналитическим выражением (36).

Если же выбрать «мембранную» модель пленки (см. рис. 2, б), то в левую часть уравнения (40) следует подставить $H = H_f$ и $\varphi(H_f) = 0$, а в правую часть $H = 0$ и

$\varphi_{id}(0) = \theta_0$. В этом случае, учитывая определение натяжения пленки

$$\gamma = 2\sigma_f + \Delta P H_f, \quad (41)$$

из уравнения (40) получим условие механического равновесия пленки

$$\gamma + \frac{x_d}{r_0} = 2\sigma_0 \cos \theta_0,$$

которое совпадает с уравнением (1), причем соответствующее линейное натяжение $x_d \equiv x^f$ определено точным аналитическим выражением [55]

$$x_d = r_{f0} \left\{ \int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma_0 \sin \varphi(H)}{r} dH - \int_0^{\infty} \frac{\sigma_0 \sin \varphi_{id}(H)}{r_{id}} dH_{id} \right\}. \quad (42)$$

Из уравнений (36) и (42) следует соотношение между линейными натяжениями x_d и τ_d [55]:

$$\frac{x_d}{r_{f0}} = \frac{\tau_d}{r_f} - \int_0^{H_f} \frac{\sigma_0 \sin \varphi_{id}(H)}{r_{id}} dH_{id}. \quad (43)$$

В случае прямой контактной линии (т.е. при $r_f \rightarrow \infty$) из уравнений (36) и (42) вытекают следующие выражения для соответствующих линейных натяжений τ_d^0 и x_d^0 :

$$\tau_d^0 = \int_{H_f}^{\infty} \sigma(H) \sin \varphi(H) dH - \int_{H_f}^{\infty} \sigma_0 \sin \varphi_{id}(H) dH_{id}, \quad (44)$$

$$x_d^0 = \int_{H_f}^{\infty} \sigma(H) \sin \varphi(H) dH - \int_0^{\infty} \sigma_0 \sin \varphi_{id}(H) dH_{id}, \quad (45)$$

причем имеет место соотношение [55]

$$x_d^0 = \tau_d^0 - \int_0^{H_f} \sigma_0 \sin \varphi_{id}(H) dH_{id}. \quad (46)$$

Таким образом, на основе обобщенной теории линейного натяжения [55, 64] удастся согласовать различные определения линейного натяжения, отвечающие разным термодинамическим моделям тонкой жидкой пленки. Это тем более важно, что в некоторых работах [15, 33, 57] высказывалось мнение, что линейные натяжения τ_d (определенное соотношением (4)) и x_d (определенное соотношением (1)) идентичны, и отмечалось хорошее совпадение величин x_d (измеренного или оцененного теоретически) и τ_d , вычисленного в работе де Фейтера и Фрая [49]. Между тем линейное натяжение x_d для обычных черных пленок может в 10^3 раз превышать линейное натяжение τ_d [55, 71], о чем более подробно будет сказано ниже.

В работе (40) сделаны следующие выводы относительно свойств x_d и τ_d : 1) линейные натяжения x_d и τ_d являются различными величинами; 2) x_d в отличие от τ_d зависит от толщины пленки H_f и совпадает по величине с τ_d при $H_f = 0$; 3) x_d является более «отрицательным» по сравнению с τ_d , учитывая, что интегралы в соотношениях (43) и (46) положительны.

В работах [55, 64, 65] впервые дано определение линейного натяжения $\tau_{Bd} \equiv \tau_B$ (см. уравнение (11)), отвечающее случаю положительного $\Delta\Omega(H_f)$, когда контактный угол

не образуется, и дано аналитическое выражение для этого линейного натяжения:

$$\tau_{Bd} = r_0 \left[\int_{H_f}^{\infty} \frac{\sigma(H) \sin \varphi(H)}{r} dH - \int_{H_0}^{\infty} \frac{\sigma_0 \sin \varphi_{id}(H)}{r_{id}} dH_{id} \right], \quad (47)$$

где r_0 — радиус пленки (см. рис. 2, з). В случае прямой контактной линии уравнение (47) превращается в соотношение

$$\tau_{Bd}^0 = \int_{H_f}^{\infty} \sigma(H) \sin \varphi(H) dH - \int_{H_0}^{\infty} \sigma_0 \sin \varphi_{id} dH_{id}. \quad (48)$$

Из обобщенной теории линейного натяжения [40, 41, 42] вытекают также выражения для «энергетических» линейных натяжений, которые входят в выражения для свободной энергии системы, включающей жидкую пленку. Например, для модели жидкой пленки, основанной на представлении о двух разделяющих поверхностях, выражение для большого термодинамического потенциала системы имеет вид (см. рис. 2, в)

$$\Omega^{id} = -P_{\alpha} V_{\alpha}^{id} - P_{\beta} V_{\beta}^{id} + \int_{A^{id}} \sigma(H) dA^{id} + 2\pi r_f \tau_e, \quad (49)$$

где интегрирование проводится по поверхности идеализированной модели пленки, причем $\sigma(H) = \sigma_0$ — на боковой поверхности, и $\sigma(H) = \sigma_f$ — на плоскопараллельной поверхности.

Из условия энергетической эквивалентности реальной пленки и идеализированной модели вытекает выражение для линейного натяжения, отвечающего случаю отрицательной удельной свободной энергии взаимодействия в пленке $\Delta\Omega(H_f)$ [42]:

$$\tau_e = \frac{1}{r_f} \int_0^R \left[\frac{2\sigma(H)}{\cos \varphi(H)} + \Delta PH \right] r dr - \int_{r_f}^R \left[\frac{2\sigma_0}{\cos \varphi_{id}(H)} + \Delta PH_{id} \right] r dr - [2\sigma_f + \Delta PH_f] r_f. \quad (50)$$

Сравнивая точное выражение для линейного натяжения τ_e (уравнение (50)) с приближенным выражением (26), полученным де Фейтсером и Фраем [49] для динамического линейного натяжения τ , можно констатировать, что они различаются, несмотря на их структурное подобие. Таким образом, мы делаем вывод о том, что впервые точное выражение для линейного натяжения τ_e было получено в работе [42].

С другой стороны, очевидно, что динамическое линейное натяжение τ_d , определенное соотношением (36), отличается от энергетического линейного натяжения τ_e , определенного соотношением (50), для кривой контактной линии. В случае прямой контактной линии динамическое τ_d^0 и энергетическое линейное натяжения совпадают и определяются соотношением (44).

В работе [42] впервые получено точное аналитическое выражение для «энергетического» линейного натяжения α_e , отвечающего «мембранной» модели пленки при $\Delta\Omega(H_f) < 0$, а также выражения для «энергетического» линейного натяжения τ_{Be} , соответствующего случаю $\Delta\Omega(H_f) > 0$:

$$\alpha_e = \frac{1}{r_f} \int_0^R \left[\frac{2\sigma(H)}{\cos \varphi(H)} + \Delta PH \right] r dr - \frac{1}{r_f} \int_{r_0}^R \left[\frac{2\sigma_0}{\cos \varphi_{id}(H)} + \Delta PH_{id} \right] r dr - \gamma_{r_0}, \quad (51)$$

$$\tau_{Be} = \frac{1}{r_0} \int_0^R \left[\frac{2\sigma(H)}{\cos \varphi(H)} + \Delta PH \right] r dr - \frac{1}{r_0} \int_{r_0}^R \left[\frac{2\sigma_0}{\cos \varphi_{id}(H)} + \Delta PH_{id} \right] r dr - [2\sigma_f + \Delta PH_f] r_0. \quad (52)$$

В частности, показано, что для прямой контактной линии имеет место равенство: $\alpha_d^0 = \alpha_e^0$ и $\tau_{Bd}^0 = \tau_{Be}^0$ (см. соответственно уравнения (45) и (48)).

Таким образом, на основе обобщенной теории линейного натяжения [40, 64] впервые найдены точные аналитические выражения для линейных натяжений, отвечающих различным термодинамическим моделям тонких жидких пленок. Полученные выражения использованы в работах [40—42, 55, 64, 65, 71] для численных оценок линейного натяжения.

У. РАСЧЕТ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЧИСЛЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Как было отмечено де Фейтером и Фрасм [49], линейное натяжение τ_d^0 , определенное соотношением (27), может принимать только отрицательное значение, если удельная свободная энергия взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f отрицательна, т.е. в случае существования конечных контактных углов θ_f , а сама изотерма расклинивающего давления характеризуется одним коагуляционным минимумом. Этот вывод очевиден, если учесть, что в данном случае произведение $\sigma(H) \sin\phi$ меньше произведения $\sigma_0 \sin\phi_{id}$ во всей области интегрирования в выражении (27). Бабаком [55, 64] показано, что при этих условиях линейное натяжение α_d^0 , определенное в рамках «мембранной» модели пленки (см. уравнение (1)), тем более отрицательно, учитывая положительный знак интеграла в уравнении (46). В случае положительной $\Delta\Omega(H_f)$ линейное натяжение τ_{Bd}^0 , определенное соотношением (10), может быть только положительным [55, 64], если расклинивающее давление $\Pi(H)$ во всей переходной области положительно. Это очевидное следствие вытекает из соотношения (48), если учесть, что произведение $\sigma(H) \sin\phi$ больше произведения $\sigma_0 \sin\phi_{id}$ во всей области интегрирования.

В случае более сложных по форме изотерм расклинивающего давления знак линейного натяжения не может быть предсказан по виду выражений (44), (45) или (48). В этом случае вопрос о величине и знаке линейных натяжений, определенных на основе различных термодинамических моделей, может быть решен только путем проведения прямых численных расчетов. Результаты таких расчетов анализируются в данном разделе.

1. Выбор изотермы расклинивающего давления для проведения численных расчетов линейного натяжения

На рис. 6 представлены различные типы изотерм расклинивающего давления $\Pi(H)$, используемых в расчетах линейного натяжения.

Де Фейтер и Фрай [49] использовали изотерму $\Pi(H)$, отвечающую теории ДЛФО (см. рис. 6, а), но характеризующуюся очень сильным отталкиванием при $H \leq 4$ нм.

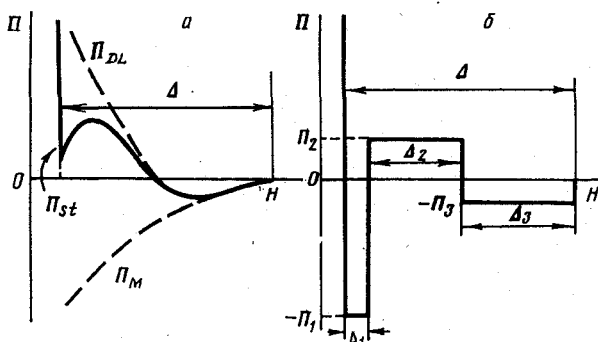


Рис. 6. Изотермы расклинивающего давления $\Pi(H)$, использованные для расчета линейного натяжения в работах де Фейтера и Фрая [49] (а) и Бабака [40—42, 55, 64, 65, 71] (б)

Линейное натяжение τ , вычисленное согласно приближенной формуле (29) [49] при различных значениях концентрации электролита c , разности гидростатических давлений ΔP , толщины пленки H_f , контактного угла θ_f , удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f радиусом действия Δ поверхностных сил ($\sigma_0 = 30 \text{ мДж/м}^2$)

№	c , моль/л	ΔP , Па	H_f , нм	θ_f , мин	$\Delta\Omega(H_f)$, 10^{-6} Дж/м^2	Δ , мкм	τ , 10^{-12} Н
1	0,001	25	81	5	-0,063	18,5	-2,1
2	0,002	25	60	13	-0,42	14,4	-3,1
3	0,01	25	26	34	-2,93	7,6	-4,8
4	0,05	25	10	87	-19,21	2,0	-5,6
5	∞	25	4	248	-256,1	1,0	-5,2
6	0,01	25	31	12	-0,37	11,5	-1,5
7	0,01	25	26	34	-2,93	7,6	-4,8
8	0,01	25	19	89	-20,1	3,8	-11,3
9	0,01	25	26	34	-2,93	7,6	-4,8
10	0,01	50	25,5	34	-2,93	6,0	-4,6
11	0,01	100	25	34	-2,93	4,7	-4,2

Такая изотерма, по мнению авторов, характерна для пенных пленок, стабилизированных ПАВ, способных образовывать устойчивые ньютоновские черные пленки. $\Pi(H)$ -изотерма имела следующий аналитический вид:

$$\Pi(H) = -\frac{A}{6\pi H^3} + 1,59 \cdot 10^8 c \exp(-\alpha H); \quad H > 4 \text{ нм}; \quad \Pi(H) = +\infty, \quad H \leq 4 \text{ нм}, \quad (53)$$

где A — постоянная Гамакера, c — концентрация электролита, $\alpha = 3,28 \cdot 10^9 \text{ с}^{1/2} \text{ м}^{-1}$ — дебаевская длина. Авторы рассчитали линейное натяжение τ по формуле (29) для некоторых значений параметров: $A = (0,2+4) \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, $c = 10^{-3} + \infty$ моль/л, $\Delta P = 25 \div +100 \text{ Па}$.

Как следует из данных табл. 2, линейное натяжение зависит от разностей гидростатических давлений, контактного угла (или удельной свободной энергии взаимодействия в пленке), равновесной толщины пленки, радиуса действия молекулярных сил. Авторы сделали вывод о том, что линейное натяжение τ в случае обычных и ньютоновских черных пленок имеет отрицательный знак, если существует конечный контактный угол θ_f , поскольку варьирование указанных параметров в реальной области их возможного изменения не приводило к изменению знака линейного натяжения с отрицательного на положительный. Этому выводу противоречат экспериментальные результаты Платиканова с сотр. [5, 34, 37, 68], Шелудко с сотр. [16], получивших положительные значения линейного натяжения для обычных черных пленок.

Как следует из табл. 2, влияние параметров H_f , θ_f (или $\Delta\Omega(H_f)$), ΔP и Δ на линейное натяжение τ взаимосвязанно, что не позволяет дифференцировать влияние каждого из параметров на τ и получить соответствующие аналитические зависимости. Для изучения дифференцированного влияния указанных параметров на линейное натяжение Бабаком [55, 64, 71] было предложено использовать идеализированную $\Pi(H)$ -изотерму, представленную на рис. 6, б.

Преимуществом такой изотермы по сравнению с ДЛФО-изотермой (рис. 6, а) является, например, то, что при проведении численных расчетов равновесная толщина пленки H_f может поддерживаться постоянной, а параметры формы $\Pi(H)$ -изотермы меняться таким образом, чтобы контактный угол θ_f (или величина $\Delta\Omega(H_f)$) оставались

постоянными. Таким образом, удастся дифференцировать влияние контактного угла θ_f на τ_d при постоянных значениях прочих параметров (H_f , ΔP , Δ_1 , Π_1), что позволяет установить соответствующие корреляционные зависимости.

Отметим также, что в работе [64] использована $\Pi(H)$ -изотерма, учитывающая стерическое отталкивание между адсорбционными слоями макромолекул в жидкой пленке и имеющая, согласно теории Хесселинка — Фрая — Овербека (ХФО), вид

$$\Pi(H) = a(1 - bH^2)H \exp(-cH^2), \quad (54)$$

где a , b и c являются функциями параметров, характеризующих конформационное состояние макромолекул в растворе и взаимодействие между ними.

2. Величина и знак линейного натяжения в случае $\Pi(H)$ -изотермы с одним коагуляционным минимумом

Рассмотрим вначале изотерму расклинивающего давления $\Pi(H)$, характеризующуюся только одним коагуляционным минимумом (рис. 7). Такая изотерма получается из изотермы, изображенной на рис. 6, б при формальной замене $\Pi_2 = \Pi_3 = 0$, и может описывать ньютоновские черные пленки при достаточно большой концентрации электролита (когда силы ионно-электростатического отталкивания в двойном электрическом слое практически подавлены и коагуляционный барьер Π_2 отсутствует). Кроме

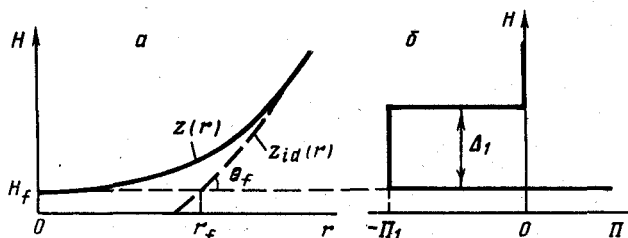


Рис. 7. Идеализированная изотерма расклинивающего давления $\Pi(H)$ с одним коагуляционным минимумом (см. текст)

того, такая изотерма расклинивающего давления может описывать обычные черные пленки (когда радиус действия молекулярных сил намного превышает дебаевскую длину κ , а расклинивающее давление Π_2 превышает капиллярное давление в пленке). Влияние высоты коагуляционного барьера на величину и знак линейного натяжения будет подробно рассмотрено ниже.

В табл. 3 представлены результаты вычисления линейного натяжения τ_d^0 по формуле (44) в зависимости от параметров Δ_1 и Π_1 , характеризующих форму идеализированной изотермы расклинивающего давления ΔP , θ_f , $\Delta\Omega(H_f)$ при постоянном межфазном натяжении [40 — 42, 55, 64, 71].

Обращает на себя внимание, что линейное натяжение τ_d^0 отрицательно для любой формы $\Pi(H)$ -изотермы, а также для всей исследованной области применения контактного угла θ_f и разности гидростатических давлений ΔP . Из представленных на рис. 8 зависимостей линейного натяжения τ_d^0 от контактного угла при постоянных значениях параметра Δ_1 (радиуса действия молекулярных сил) очевидно, что линейное натяжение стремится к нулю при стремлении контактного угла к нулю. При этом величина линейного натяжения весьма чувствительна к параметру Δ_1 , увеличиваясь с ростом Δ_1 . Из табл. 3 следует, что линейное натяжение τ_d^0 уменьшается с ростом разности гидростатических давлений ΔP при постоянстве прочих параметров.

Таблица 3

Линейное натяжение τ_d^0 вычисленное по точной формуле (44) [71] при различных значениях параметров Δ_1 и Π_1 , характеризующих форму идеализированной изотермы расклинивающего давления, изображенной на рис. 7, а также разности гидростатических давлений ΔP , контактного угла θ_f , удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f ($\sigma_0 = 30$ мДж/м²)

ΔP , Па	Δ_1 , нм	Π_1 , Па	θ_f , мин	$\Delta\Omega(H_f)$, 10^{-6} Дж/м ²	τ_d^0 , 10^{-12} Н
10	10	10^2	49	-2	-0,92
10^2	10	10^2	49	-2	-0,78
10^3	10	10^2	49	-2	-0,44
10^4	10	10^2	49	-2	-0,17
10^5	10	10^2	49	-2	-0,06
10^3	10	10^3	154	-20	-2,45
10^3	10	10	16	-0,2	-0,02
10^3	1	10^3	49	-2	-0,08
10^3	100	10	49	-2	-1,71
10^2	10^3	10^3	154	-20	-29,10
10^2	10	10^4	482	-200	-94,00
10^2	1	10^5	482	-200	-9,43

Таблица 4

Линейное натяжение τ_d^0 вычисленное по точной формуле (45) [42], в зависимости от параметров Δ_1 и Π_1 , характеризующих форму идеализированной изотермы расклинивающего давления, изображенной на рис. 7, а также разности гидростатических давлений ΔP , контактного угла θ_f , удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f , линейного натяжения τ_d^0 ($\sigma_0 = 300$ мДж/м²)

ΔP , Па	Δ_1 , нм	Π_1 , Па	θ_f , град	$\Delta\Omega(H_f)$, 10^{-6} Дж/м ²	τ_d^0 , 10^{-12} Н	H_f , нм	θ_0 , град	τ_d^0 , 10^{-12} Н
10	10	10^3	2,57	-20	-2,98	0,2	2,57	-3,06
10	10	10^3	2,57	-20	-2,98	2	2,57	-3,87
10	10	10^3	2,57	-20	-2,98	20	2,55	-11,9
10	10	10^3	2,57	-20	-2,98	200	2,43	-90,1
10^2	10	10^2	0,81	-2	-0,78	20	0,00	-2,67
10^2	10	10^3	2,57	-20	-2,91	20	2,43	-11,6
10^2	1	10^5	8,11	-200	-0,94	2	8,11	-2,35
10^2	10	10^4	8,11	-200	-9,40	20	8,07	-37,5
10^2	1	10^5	8,11	-200	-0,94	20	8,07	-29,1
10^3	10	10^3	2,57	-20	-2,45	20	0,00	-8,42

Сравнение зависимости от контактного угла θ_f величины линейного натяжения τ , полученной де Фейтером и Фраем [49] и представленной на рис. 8, с вычисленными зависимостями $\tau_d^0(\theta_f)$ [42] показывает их различный характер. Например, изменение контактного угла от 0,5° до 3° приводит, согласно [49], лишь к незначительному увеличению линейного натяжения (см. нумерованные точки на рис. 8). В то же время, реально линейное натяжение в данном интервале θ_f изменилось в 30—100 раз в зависимости от параметра Δ_1 (см. соответствующие кривые $\tau_d^0(\theta_f)$ на рис. 8). Причина такого сильного различия вычисленных зависимостей $\tau_d^0(\theta_f)$ становится очевидной, если учесть, что изотерма расклинивающего давления, использованная при расчетах

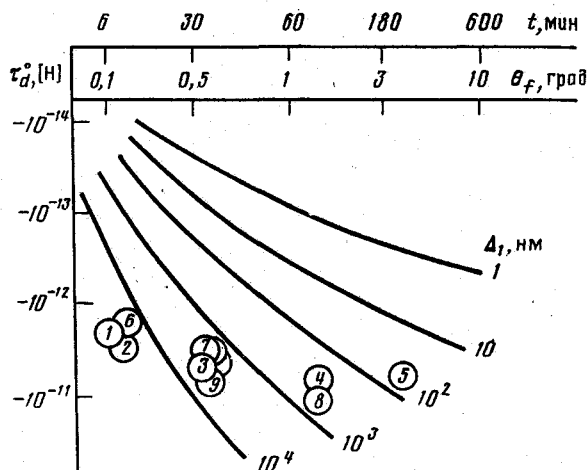


Рис. 8. Зависимость линейного натяжения τ_d^0 от величины контактного угла θ_f при некоторых значениях параметра Δ_1 , характеризующего радиус действия поверхностных сил

Цифры в кружках означают порядковый номер значения линейного натяжения τ (табл. 2), вычисленного де Фейтером и Фраем [49] на основании приближенной формулы (29)

де Фейтером и Фраем (см. рис. 6, а), не позволяет поддерживать постоянной толщину пленки, которая уменьшается при увеличении контактного угла (см. табл. 2), что затуманивает истинную зависимость $\tau_d^0(\theta_f)$. Таким образом, очевидны преимущества выбранной в [55, 64, 71] П(Н)-изотермы, поскольку она позволяет поддерживать постоянной толщину пленки H_f , а также параметр Δ_1 при изменении контактного угла θ_f и дает истинную зависимость линейного натяжения от θ_f .

Отметим также, что использование авторами работы [49] приближенной расчетной формулы (29) для вычисления линейного натяжения приводит к завышенным по крайней мере в 10 раз значениям линейного натяжения, что следует из сравнения данных табл. 2 и вычисленных по точной формуле (44) численных значений τ_d^0 (табл. 3), при одинаковых параметрах θ_f , ΔP , Δ_1 .

Отметим еще раз, что согласно обобщенной теории линейного натяжения [40], линейное натяжение τ_d , определенное на основе «мембранной» модели пленки соотношением (1), отличается от линейного натяжения τ_d в термодинамической модели, основанной на представлении о двух разделяющих поверхностях в пленке (см. уравнение (4)). Соотношение между τ_d^0 и τ_d в случае прямой контактной линии описывается уравнением (46). Из анализа данных табл. 4 следует важный вывод о том, что толщина пленки H_f оказывает существенное влияние на τ_d^0 и не влияет на τ_d . При этом численное значение линейного натяжения τ_d^0 может в 10 и большее число раз превосходить численное значение τ_d [55, 71].

3. Величина и знак линейного натяжения в случае П(Н)-изотермы без коагуляционных минимумов

Как уже отмечалось, в случае положительной удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f идеализированный профиль пленки проходит выше реального профиля (см. рис. 2, б) и линейное натяжение τ_{Bd}^0 определяется

Линейное натяжение τ_{bd}^0 вычисленное по точной формуле (48) [42] в зависимости от параметров Δ_2 и Π_2 , характеризующих форму идеализированной изотермы расклинивающего давления, изображенной на рис. 9, а также разности гидростатических давлений ΔP , разности толщин пленки $\Delta H = H_0 - H_f$, удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f ($\sigma_0 = 30$ мДж/м²)

ΔP , Па	Δ_2 , нм	Π_2 , Па	ΔH , нм	$\Delta\Omega(H_f)$, 10^{-6} Дж/м ²	τ_{bd}^0 , 10^{-12} Н
10^2	100	10	20	+2,0	+5,66
10^2	20	50	20	+2,0	+1,89
10^2	2	50	2	+0,2	+0,06
10^2	10	10	2	+0,2	+0,18
20	10	10	10	+0,2	+0,30
10^3	10	10	0,2	+0,2	+0,06

соотношением (10) [55, 64, 65]. В табл. 5 представлены результаты вычисления линейного натяжения τ_{bd}^0 по точной формуле (48) в случае идеализированной $\Pi(H)$ -изотермы, представленной на рис. 9. Такая форма $\Pi(H)$ -изотермы в виде ступеньки позволяет поддерживать толщину пленки H_f постоянной и выделить в чистом виде влияние формы $\Pi(H)$ -изотермы (параметров Δ_2 и Π_2), а также ΔP и $\Delta\Omega(H_f)$ на величину линейного натяжения τ_{bd}^0 .

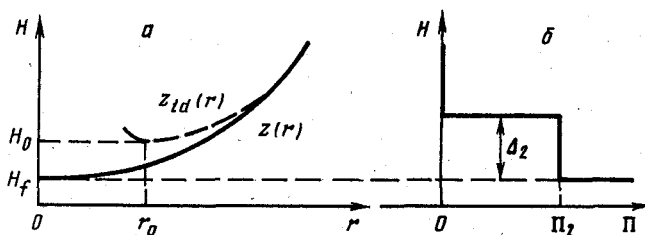


Рис. 9. Идеализированная изотерма расклинивающего давления $\Pi(H)$ без коагуляционного минимума, использованная в работах [41, 42, 71] для вычисления линейного натяжения τ_{bd} (см. текст)

Основной вывод, вытекающий из анализа вычислений, заключается в том, что знак линейного натяжения τ_{bd}^0 положителен, т.е. совпадает со знаком $\Delta\Omega(H_f)$ [55, 64]. Значение линейного натяжения τ_{bd}^0 увеличивается при увеличении Δ_2 и $\Delta\Omega(H_f)$ и уменьшении ΔP [55, 64]. В работе [71] приведены более подробные результаты вычислений τ_{bd}^0 в функции указанных параметров.

4. Влияние коагуляционного барьера на величину и знак линейного натяжения

Рассмотрим вначале идеализированный профиль $\Pi(H)$ -изотермы, представленный на рис. 10, позволяющий моделировать переход от «смачивающих» (не образующих конечного контактного угла) к «несмачивающим» (образующим конечный контактный

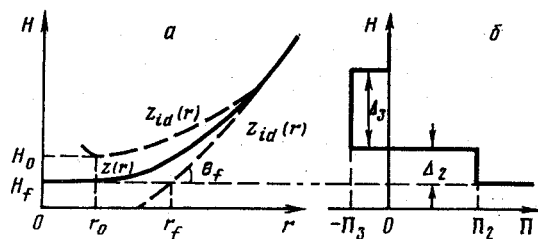


Рис. 10. Идеализованная изотерма раскливающегося давления $\Pi(H)$ с дальним коагуляционным минимумом и коагуляционным барьером (см. текст)

угол θ_f) обычным черным пленкам. Если удельная свободная энергия взаимодействия в пленке, равная для рассматриваемого случая идеализированной $\Pi(H)$ -изотермы $\Delta\Omega(H_f) = -2\Delta_3\Pi_3 + 2\Delta_2\Pi_2$, будет меньше нуля, то идеализированный профиль $z_{id}(r)$ проходит ниже реального профиля $z(r)$ и образует контактный угол θ_f . Если $\Delta\Omega(H_f) > 0$, то контактный угол не образуется, так как $z_{id}(r)$ проходит выше $z(r)$. При $\Delta\Omega(H_f) = 0$ контактный угол θ_f равен нулю.

Именно этот случай представлен на рис. 11 [42], где различные кривые $\tau_d^0(\beta)$ отвечают условию $\Delta\Omega(H_f) = 0$, но различной форме $\Pi(H)$ -изотермы, которая характеризуется параметрами $\beta = \Delta_2/\Delta_3$ и $\alpha_3 = -2\Delta_3\Pi_3$.

Основной вывод, который вытекает из рассмотрения кривых $\tau_d^0(\beta)$, представленных на рис. 11, заключается в том, что линейное натяжение τ_d^0 , а тем более α_d^0 , имеет отрицательный знак, если пленки имеют конечный контактный угол θ_f . Этот вывод совпадает с результатами численных расчетов линейного натяжения, проведенных де Фейтером и Фраем [49], которые получили исключительно отрицательные значения для τ_d^0 в случае обычных черных пленок, но противоречит экспериментальным результатам Платиканова с сотр. [5, 34], получившего положительные значения линейного натяжения α_d для таких пленок.

Отметим также, что при увеличении глубины α_3 коагуляционного минимума (или высоты коагуляционного барьера) при условии $\Delta\Omega(H_f) = 0$ (или $\theta_f = 0$) линейное натяжение, будучи отрицательным, возрастает по абсолютному значению практически пропорционально величине параметра α_3 . Это обстоятельство могло бы служить признаком, характеризующим форму $\Pi(H)$ -изотермы при условии надежного экспериментального определения как τ_d^0 , так и контактного угла θ_f .

Если $\Delta\Omega(H_f) > 0$, то контактный угол не образуется (см. рис. 10). На рис. 12 представлены результаты вычисления линейного натяжения τ_{Bd}^0 в функции параметра $\beta = \Delta_2/\Delta_3$ при постоянных значениях $\Delta\Omega(H_f)$ ($\alpha_3 = -5 \cdot 10^{-7}$ Дж/м² во всех расчетах). Верхняя серия кривых отвечает $\Delta P = 100$ Па, нижняя — $\Delta P = 10$ Па.

Линейное натяжение τ_{Bd}^0 , определенное согласно уравнению (48), может в принципе принимать как отрицательные, так и положительные значения [42, 74]. Учитывая, однако, что для обычных черных пленок параметр β не превышает 1, можно сделать вывод о том, что линейное натяжение τ_{Bd}^0 скорее отрицательно, чем положительно. Измеренное в работе [63] положительное значение $\tau_{Bd}^0 = +3 \cdot 10^{-11}$ Н для $\Delta\Omega(H_f) = 10^{-5}$ Дж/м² и $\Delta P \approx 100$ Па не противоречит представленным на рис. 12 результатам численных расчетов линейного натяжения τ_{Bd}^0 только при условии, что в пленках

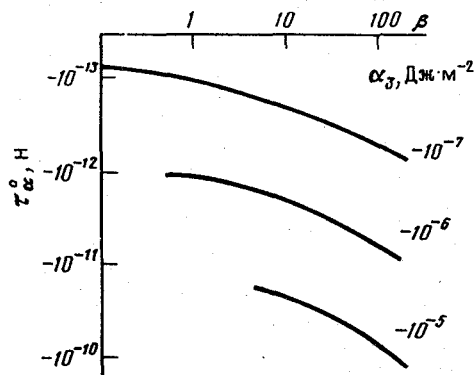


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость линейного натяжения τ_d^0 от параметра β при некоторых значениях параметра α_3

$\Delta P = 100 \text{ Па}$, $\sigma_0 = 30 \text{ мДж/м}^2$, $\Delta \Omega(H_f) = 0$

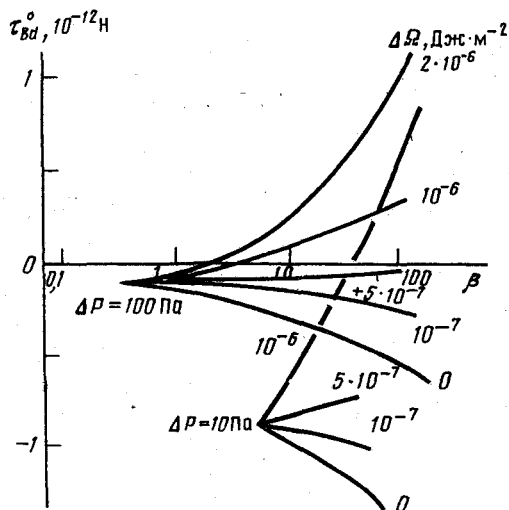


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость линейного натяжения τ_{Bd}^0 от параметра β при некоторых положительных значениях удельной свободной энергии взаимодействия $\Delta \Omega(H_f)$ в пленке толщиной H_f и разности гидростатических давлений ΔP ($\sigma_0 = 30 \text{ мДж/м}^2$, $\alpha_3 = -5 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/м}^2$)

водных растворов электролитов на кварцевой поверхности, исследованных авторами работы [63], полностью отсутствует дальний коагуляционный минимум, т.е. отсутствуют дальнедействующие молекулярные силы.

Рассмотрим теперь другую идеализированную $\Pi(H)$ -изотерму (рис. 13), которая моделирует ньютоновские черные пленки в случае, когда влиянием дальнего коагуляционного барьера можно пренебречь. Кривые зависимости линейного натяжения $\tau_d^0(\alpha_2)$ от параметра $\alpha_2 = 2\Delta_2\Pi_2$ при постоянном $\Delta P = 100 \text{ Па}$, а также постоянных значениях $\Delta \Omega(H_f)$ (т.е. постоянных контактных углах θ_f) представлены на рис. 14 ($\Delta_2 = \Delta_1 = 10 \text{ нм}$).

Из рис. 14 следует, что при увеличении высоты коагуляционного барьера Π_2 (т.е. при увеличении параметра α_2) линейное натяжение τ_d^0 из отрицательной области переходит в положительную, причем с увеличением контактного угла θ_f такой переход совершается при более высоком значении α_2 .

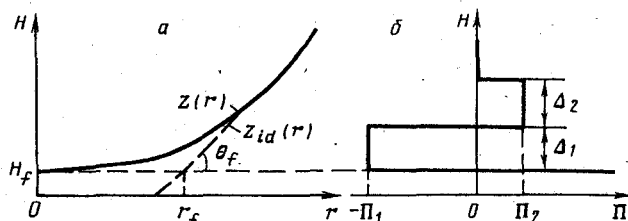


Рис. 13. Идеализированная изотерма раскливающего давления $\Pi(H)$ с коагуляционным барьером и ближним коагуляционным минимумом (см. текст)

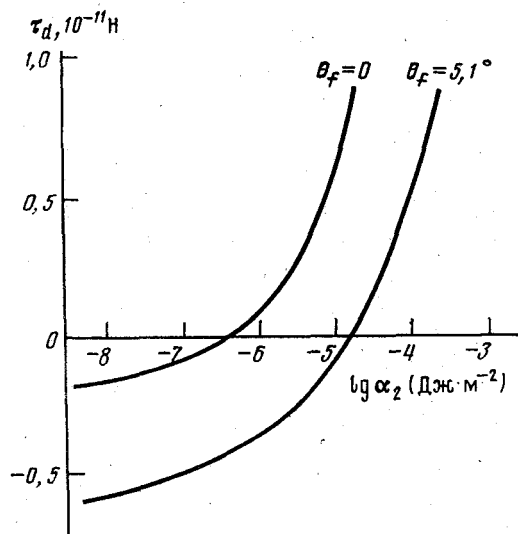


Рис. 14. Зависимость линейного натяжения τ_d^0 от параметра α_2 при некоторых значениях контактного угла θ_f
 $\Delta P = 100$ Па, $\sigma_0 = 30$ мДж/м², $\Delta_1 = \Delta_2 = 10$ нм

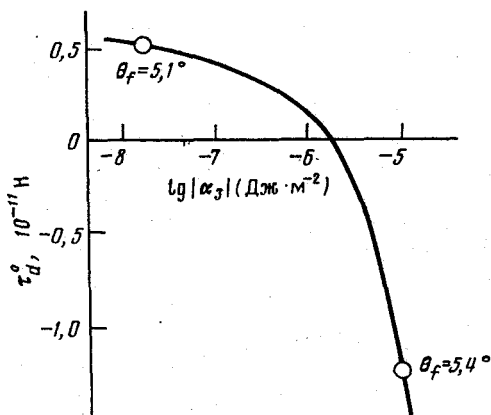


Рис. 15. Зависимость линейного натяжения τ_d^0 от абсолютной величины параметра α_3
 $\Delta P = 100$ Па, $\sigma_0 = 30$ мДж/м², $\alpha_1 = -0,98 \cdot 10^{-4}$ Дж/м², $\alpha_2 = +1,8 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = 10$ нм

И наконец, если влиянием дальнего коагуляционного минимума пренебречь нельзя, то для расчетов линейного натяжения следует использовать $\Pi(H)$ -изотерму, представленную на рис. 5, б, которая характеризуется двумя коагуляционными минимумами и коагуляционным барьером.

На рис. 15 представлена зависимость линейного натяжения $\tau_d^0(\alpha_3)$ от параметра $\alpha_3 = -2\Delta_3\Gamma_3$ при постоянных $\Delta P = 10$ Па, $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = 10$ нм, $\alpha_1 = -0,98 \cdot 10^{-4}$ Дж/м², $\alpha_2 = +1,8 \cdot 10^{-5}$ Дж/м². При увеличении глубины дальнего коагуляционного минимума, т.е. при увеличении абсолютного значения параметра α_3 , линейное натяжение меняет знак с положительного на отрицательный. При этом величина контактного угла θ_f практически не изменяется, по крайней мере это изменение экспериментально зарегистрировано быть не может, так как $\Delta\theta_f = 0,3^\circ$ при абсолютном значении $\theta_f \sim 5^\circ$.

Таким образом можно сделать вывод, что именно форма изотермы расклинивающего давления $\Pi(H)$, а не абсолютное значение удельной свободной энергии взаимодействия в пленке $\Delta\Omega(H_f)$, т.е. контактный угол θ_f , оказывают существенное влияние на величину и знак линейного натяжения. Это обстоятельство делает оправданными усилия по экспериментальному определению линейного натяжения, поскольку знание величины и знака линейного натяжения позволяет получить новую информацию о форме изотермы расклинивающего давления.

Что касается знака линейного натяжения τ_d^0 в случае ньютоновских черных пленок, то в принципе он может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от формы идеализированной изотермы $\Pi(H)$. Однако для реальных $\Pi(H)$ -изотерм, например описываемых теорией ДЛФО, как было показано де Фейтером и Фраем [49], линейное натяжение принимает только отрицательные значения для ньютоновских черных пленок, характеризующихся относительно большими контактными углами. Это же мнение высказано в работе [55], в которой

впервые проведены расчеты линейного натяжения τ_d в случае микроскопических круглых пленок на основании точной аналитической формулы (36).

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного в данном обзоре анализа проблемы линейного натяжения в термодинамике тонких жидких пленок можно сделать следующие выводы.

Линейные натяжения определяются авторами с помощью различных термодинамических моделей тонких жидких пленок, поэтому являются различными по физическому смыслу величинами. Отождествление различным образом определенных линейных натяжений приводит к несогласованности их численных оценок и знака. Разработанная обобщенная теория линейного натяжения [40] согласует различные определения линейного натяжения и устанавливает соотношения между ними.

Точные аналитические выражения для линейного натяжения даны впервые в работах [40 — 42, 55, 64, 65, 71]. В частности, показано, что известное выражение для линейного натяжения (уравнение (26)), полученное де Фейтером и Фраем [49], и на которое обычно ссылаются авторы работ по проблеме линейного натяжения, является ошибочным в общем случае искривленной контактной линии, хотя и стремится асимптотически к правильному выражению при стремлении радиуса кривизны контактной линии к бесконечности.

В работах [40 — 42, 71] впервые осуществлен численными методами расчет линейного натяжения и получены зависимости линейного натяжения от параметров, характеризующих форму изотермы расклинивающего давления, а также от капиллярного давления в пленке, межфазного натяжения, контактного угла (удельной свободной энергии взаимодействия в пленке), толщины пленки. Полученные численные значения линейного натяжения сопоставлены с известными экспериментальными результатами по измерению этой величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scheludko A., Chakarov V., Toshev B. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 82. P. 83.
2. Navascues G., Mederos L. // Surf. Tech. 1982. V. 17. P. 79.
3. Joanny J.F., de Gennes P.G. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 111. P. 94.
4. Ivanov I.B. Physicochemical hydrodynamics of thin liquid Films // Dr. Sci. dissertation. Sofia: Univ. of Sofia, 1977.
5. Platikanov D., Nedyalkov M., Scheludko A. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 612.
6. Derjaguin B.V., Prokhorov A.V. // Ibid. 1981. V. 81. P. 108.
7. Маркин В.С., Чизмаджев Ю.А., Нейман Е. // Биол. мембраны. 1990. Т. 7. С. 543.
8. Babak V.G. // Colloids Surf. 1987. V. 28. P. 123.
9. Buff F.P., Saltsburg H. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 23.
10. Pethica B.A. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 62. P. 567.
11. Kerins J., Widom B. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 2061.
12. Rowlinson J.S., Widom B. // Molecular theory of capillarity. Oxford: Univ. Press, 1982. 375 p.
13. Rowlinson J. S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1983. V. 79. P. 77.
14. Scheludko A. // Colloids Surf. 1983. V. 7. P. 81.
15. Toshev B.V., Platikanov D., Scheludko A. // Langmuir. 1988. V. 4. P. 489.
16. Шелудко А., Тошев Б.В., Платиканов Д. // Современная теория капиллярности. К 100-летию теории капиллярности Гиббса / Под ред. А.И. Русанова и Ф.Ч. Гудрича. Л.: Химия, 1980. С. 274.
17. Chakarov V., Scheludko A., Zembala M. // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 92. P. 35.
18. Scheludko A., Chakarov V. // Colloid Polymer Sci. 1983. V. 261. P. 776.
19. Scheludko A. // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 104. P. 471.
20. Chakarov V., Zembala M., Novozhilova O., Scheludko A. // Colloid Polymer Sci., 1987. V. 265. P. 347.
21. Дерягин Б.В., Гутон Ю.В. // Коллоид. журн. 1982. Т. 24. С. 431.
22. Kashiev D., Exerova D. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 77. P. 501.

23. Дерягин Б.В., Прохоров А.В. // Коллоид. журн. 1982. Т. 42. С. 621.
24. Прохоров А.В., Дерягин Б.В. // Там же. 1987. Т. 49. С. 903.
25. Miggins J., Scheludko A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. P. 1.
26. Kralchevsky P.A., Ivanov I.B., Nikolov A.D. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. P. 108.
27. Langmuir I. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 756.
28. Весселовский В.С., Перцов В.И. // Журн. физ. химии. 1936. Т. 8. С. 245.
29. Harkins W.D. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 135.
30. Gershfeld N.L., Food R.J. // J. Theor. Biol. 1967. V. 17. P. 246.
31. Torza S., Mason S.G. // Kolloid Z.-Z. Polym. 1971. B. 246. S. 593.
32. Good R.J., Koo M.N. // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 71 P. 283.
33. Kolarov T., Zorin Z.M. // Colloid Polymer Sci. 1979. V. 257. P. 1292.
34. Platikanov D., Nedyalkov M., Nasteva V. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 620.
35. Kralchevsky P.A., Nikolov A.D., Ivanov I.B. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. P. 132.
36. Зорин З.М., Платиканов Д., Рангелова Н., Шелудко А. // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей / Под ред. Б.В. Дерягина. М.: Наука, 1983. С. 200.
37. Platikanov D., Nedyalkov M., Rangelova N. // Colloid Polymer Sci. 1987. V. 265. P. 72.
38. Gaydos J., Neumann A.W. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 120. P. 76.
39. Wallage J.A., Schürch S. // Ibid. 1988. V. 124. P. 452.
40. Babak V.G. // Colloids Surf. 1987. V. 25. P. 205.
41. **Бабак В.Г. // Физикохимия микроскопических жидких пленок, стабилизированных полимерами. Ч. 1. Термодинамика контактных взаимодействий в жидких средах. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1988. С. 172.**
42. Бабак В.Г. // Вопросы термодинамики гетерогенных процессов и теории поверхностных явлений. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та. 1992. С. 82.
43. Дерягин Б.В., Мартынов Г.А., Гутер Ю.В. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. С. 357.
44. Derjaguin B.V., Martynov G.A., Gutov Yu.V. // Research in surface forces / B.V. Derjaguin (Ed.). N.Y.: Consultants Bureau, 1966. P. 9.
45. Gibbs J.W. // The collected works of J. Willard Gibbs. N.Y.: Dover Publ., 1971. V. 1.
46. Русаков А.И. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. С. 718.
47. Русаков А.И. // Там же. 1967. Т. 29. С. 113.
48. Russanov A.I. // Research in surface forces / B.V. Derjaguin (Ed.) N.Y.: Consultants Bureau, 1971. V. 3. P. 103.
49. Feijter J.A. de, Vrij A. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 37. P. 9.
50. Toshev B.V., Ivanov I.B. // Colloid Polymer Sci. 1975. V. 253. P. 558.
51. Ivanov I.B., Toshev B.V. // Ibid. P. 593.
52. Feijter J.A. de, Rijnbout J.B., Vrij A. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 64. P. 258.
53. Toshev B.V. // Colloids Surf. 1981. V. 2. P. 243.
54. Eriksson J.C., Toshev B.V. // Ibid. 1982. V. 5. P. 241.
55. Babak V.G. // Ibid. 1987. V. 25. P. 1.
56. Babak V.G. // Proc. int. symp. on calorimetry and chemical thermodynamics. M.: Moscow State Univ. Press, 1991. P. 121.
57. Churaev N.V., Starov V.M., Derjaguin B.V. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 89. P. 16.
58. Kolarov T., Scheludko A., Exerova D. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 2864.
59. Мартынов Г.А., Иванов И.Б., Тошев Б.В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. С. 474.
60. Ivanov I.B., Toshev B.V., Radoev B.P. // Wetting, spreading and adhesion / J.F. Paddat (Ed.). L.: Acad. Press, 1977. P. 37.
61. Agterof W.G.M. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 86. P. 384.
62. Бабак В.Г. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 435.
63. Zorin Z.M., Platikanov D., Kolarov T. // Colloids Surf. 1987. V. 22. P. 147.
64. Бабак В.Г. // Удельная свободная энергия взаимодействия, контактный угол и линейное натяжение в микроскопических жидких пленках. М., 1985. С. 26. Деп. в ЦНИИТЭИ-Пищепром. № 1109.
65. Babak V.G., Monisova R.A. // J. Dispersion Sci. & Technol. 1985. V. 6. P. 539.
66. Scheludko A. // Colloids Surf. 1980. V. 1. P. 191.
67. Radoev B., Scheludko A., Toshev B. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 113. P. 1.

68. *Platikanov D., Nedyalkov M.* // Microscopic aspects of adhesion and lubrication. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 97.
69. *Kralchevsky P.A., Ivanov I.B.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. P. 116.
70. *Toshev B.V.* // Comptes rendus de l'acad. bulgare des Sciences. 1986. V. 39. P. 87.
71. *Babak V.G.* // Colloids Surf. 1987. V. 25. P. 25.
72. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. С. 438.
73. *Hesselink F.Th., Vrij A., Overbeek J.Ph.G.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2094.
74. *Babak V.G., Kralchevsky P.A., Ivanov I.B.* // Abstracts 9th int. symp. on surfactants in solutions. Varna. 1992. P. 62.

Всесоюзный заочный институт
пищевой промышленности, Москва

Дата поступления
1.07. 1992 г.

LINE TENSION IN THIN LIQUID FILMS THE THERMODYNAMICS

Babak V.G.

The review covers and generalizes data on the results of recent 20 years theoretical and experimental studies in the field of line tension in thermodynamics of thin liquid films and three phaseous systems. Basic theories of line tension together with the measurement data on the value and direction indication of line tension have been analyzed. The results of calculations of line tension basing on the various thermodynamic models and especially on the basis of summarized theory of line tension have been discussed.

The bibliography includes 74 references.