

УДК 532.62

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Н. В. ЧУРАЕВ

ИЗОТЕРМА РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

Состояние тонких слоев жидкостей может быть описано с помощью введенных в ⁽¹⁻³⁾ изотерм расклинивающего давления $h(\Pi)$, связывающих толщину пленки h с действующим в ней избыточным по сравнению с объемной фазой той же жидкости давлением Π . Изотерма $h(\Pi)$ для пленок воды на поверхности кварца имеет для случая неполного смачивания ⁽⁴⁾ S-образный вид (рис. 1, 1). При формировании смачивающей пленки из объемной жидкости, например, путем прижатия пузырька воздуха к поверхности, реализуется (в области $\Pi > 0$) β -участок изотермы (рис. 1, 2), изображенный отдельно в более крупном масштабе на левом графике. Точки построены по экспериментальным данным работ ^(1, 5). При достижении некоторого критического давления Π β -пленки теряют устойчивость и скачкообразно переходят в более тонкие α -пленки. Для построения α -участка изотермы использованы результаты работ ^(6, 7).

Важно выяснить, можно ли, используя представление о различных составляющих расклинивающего давления, количественно описать ход изотермы, в том числе и в области $\Pi < 0$.

Так как β -изотерма сильно меняется в зависимости от концентрации электролита ^(1, 5), стабильность β -пленки обусловлена в основном элект-

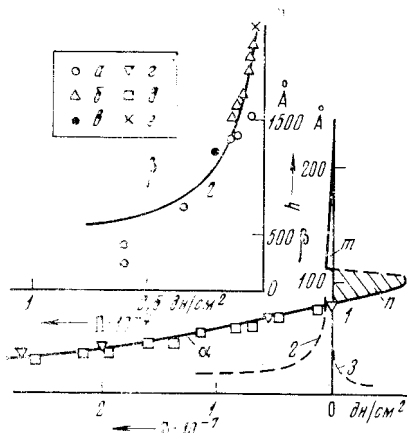


Рис. 1. Изотерма расклинивающего давления $h(\Pi)$ пленки воды на стекле и кварце. 1 — α - β участки, 2 — значения Π_e , 3 — значения Π_m ; $t = 20-25^\circ \text{C}$. α — вода на оплавленном стекле ⁽¹⁾, β — 10^{-4} N NaCl на стекле ⁽¹⁾, γ — $2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ KCl на кварце ⁽⁵⁾; δ — вода на стекле K-8 ⁽⁶⁾, ϵ — вода на кварце ⁽⁷⁾, ζ — вода на кварце ⁽⁵⁾

ростатической составляющей расклинивающего давления $\Pi_e > 0$. Достаточно хорошее совпадение с экспериментом дает, как видно на рис. 1, кривая 2, построенная по уравнению

$$\Pi_e = \frac{\pi e}{8} \left(\frac{RT}{eZ} \right) \frac{1}{h^2}. \quad (1)$$

Уравнение (1) получено для случая симметричного электролита и высоких постоянных потенциалов поверхности $\psi_0 > 100 \text{ мВ}$ ⁽⁸⁾. Здесь $\epsilon = 80$ — диэлектрическая проницаемость воды; e — заряд электрона; $Z = 1$ — валентность ионов. Экспериментальные данные согласуются также с ре-

результатами расчетов Китченера ⁽³⁾ по упрощенным уравнениям для Π_e при потенциале поверхности $\psi_0 = -175$ мв. Эти значения ψ_0 отличаются, однако, от результатов измерений ζ -потенциала по потенциалу течения для кварца, составляющего при концентрации электролита ($Z = 1$) $10^{-7} - 10^{-5}$ мол/л $-(40-80)$ мв ^(9, 10). Расхождения можно объяснить наличием неподвижных граничных слоев воды вблизи поверхности кварца.

В области малых толщин пленок следует учесть также действие молекулярных сил. Для молекулярной составляющей расклинивающего давления использовано уравнение

$$\Pi_m = -A / (6\pi h^3). \quad (2)$$

Константа Гамакера A найдена по уравнениям макроскопической теории ⁽¹¹⁾ с использованием упрощенного метода ⁽¹²⁾. Если исходить из спектральных характеристик объемной воды, $A = 2,7 \cdot 10^{-15}$ эрг. Тогда практически во всем диапазоне толщин $\Pi_m \ll \Pi_e$ и, следовательно, составляющую Π_m можно вообще не учитывать. Если же принять, что под влиянием поверхностных сил вода в α -пленке обладает повышенной на 1% плотностью и смещенными (из-за ослабления межмолекулярных Н-связей) на 10% в сторону высоких частот максимумами полос поглощения в и.-к. и у.-ф. частях спектра, то $A = 3,4 \cdot 10^{-14}$ эрг*. Значения $h(\Pi_m)$ для этого случая показаны штриховой кривой 3 на рис. 1.

Сравнение кривых 2 и 3 с экспериментальной изотермой I (рис. 1) для α -области показывает, что ограничиваясь только двумя составляющими Π_e и Π_m , нельзя объяснить экспериментальные результаты.

Это приводит к необходимости учета третьей составляющей расклинивающего давления Π_s , обусловленной термодинамическими особенностями граничных слоев с измененной по сравнению с объемной водой структурой ⁽³⁾. Так как теория этого явления пока не развита, можно лишь на основании экспериментальных изотерм и значений Π_e и Π_m установить зависимость Π_s от толщины пленки. Для этого уточним сначала ход изотермы в области $\Pi < 0$, используя выражение ⁽¹³⁾, связывающее краевой угол θ между α -пленкой и объемной жидкостью (при $\Pi = 0$) с изотермой $h(\Pi)$:

$$\cos \theta = 1 + \frac{1}{\sigma_\infty} \int_0^\infty \Pi dh = 1 + \frac{1}{\sigma_\infty} I, \quad (3)$$

где σ_∞ — поверхностное натяжение объемной жидкости.

Интеграл I в уравнении (3) равен сумме площадей n и m на рис. 1. Из уравнения (3), принимая $\theta \approx 10^\circ$ ^(14, 15), получим $I = -1,05$ эрг/см². По β -участку изотермы найдем площадь $m = 0,2$ эрг/см² и определим затем $n = I - m = -1,25$ эрг/см². На рис. 1 показан построенный по этим данным участок изотермы в области $\Pi < 0$. Заштрихованная площадь n ограничена горизонтальной прямой $h_s = 110$ Å и продолжением α -участка изотермы в область $\Pi < 0$. При этих условиях она оказывается равной рассчитанной, т. е. $-1,25$ эрг/см². Нижняя ветвь графика в этой области отвечает метастабильным состояниям пересыщения, а верхняя — лабильным состояниям пленки. Естественно, этот вариант изотермы является приближением, которое должно быть уточнено после получения более надежных данных о значениях h_s , Π и θ .

В проведенных расчетах мы исходили из предположения, что α - и β -участки принадлежат одной изотерме. В работе ⁽¹⁶⁾ был рассмотрен также и другой случай, когда α - и β -участки относятся к двум изотермам, характеризующим две различные структурные модификации смачивающих пленок, между которыми непрерывный переход невозможен. В этом

* Если принять, что α -пленка имеет пониженную на 1% плотность (сдвиг в сторону льдообразной структуры), то значения Π_m меняют знак ($A = -3,3 \cdot 10^{-14}$ эрг).

случае значения одной только площади I недостаточны для установления хода изотермы в области $\Pi < 0$.

Так как Π_m и Π_c при $h < 110$ Å много меньше суммарного давления Π , то в этой области толщин функция $h(\Pi_s)$ близка к изотерме $h(\Pi)$. Таким образом, устойчивость тонких пленок воды (при $h < 110$ Å) определяется фактически только одной — структурной составляющей расклинивающего давления Π . Этот вывод подтверждается сильной температурной зависимостью толщины α -пленок, обнаруженной в работе (17). Как известно, при повышении температуры разрушается ажурный каркас Н-связей в структуре воды, что приводит к уменьшению структурных отличий граничных слоев и их толщины. Структурные изменения воды, близкие поверхности кварца (при 20–25° С), распространяются, как видно из рис. 1, на расстояние до 80–100 Å, что близко к другим независимым оценкам толщины граничных слоев (16).

Нетрудно заметить, что в интервале значений $h = 80–110$ Å $\Pi_s \approx \Pi < 0$, а при $h < 80$ Å $\Pi_s \approx \Pi > 0$. Таким образом, знак составляющей раскли-

нивающего давления Π_s меняется при уменьшении толщины α -пленки. Этот вывод находится в согласии с гипотезой так называемого «подплавленного» слоя, переходного между собственно граничным слоем и объемной жидкостью (19, 20).

На рис. 2 а показана построенная на основании найденной изотермы $h(\Pi)$ (рис. 1) потенциальная

кривая $F(h) = \int_h^\infty \Pi dh$,

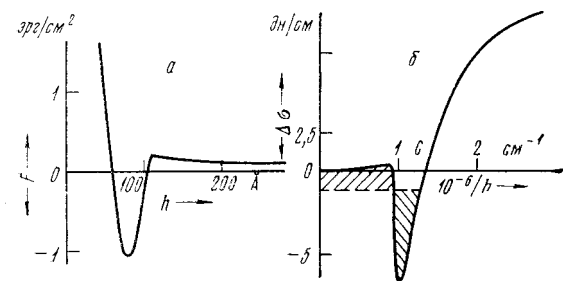


Рис. 2. Потенциальная кривая (а) и уравнение состояния (б) пленки воды на поверхности кварца

выражающая избыточную свободную энергию системы, связанную с единицей площади пленки. Как видно, область метастабильных β -пленок отделена от устойчивого α -состояния потенциальным барьером высотой $\sim 0,2$ эрг/см². Этот барьер может преодолеваться не только при утончении β -пленки, но также и при увеличении ее площади в связи с ростом вероятности флуктуативного образования зародышей, стабильной α -фазы в метастабильной β -пленке (15). Глубина потенциальной ямы (~ 1 эрг/см²) близка к оценкам, полученным для свободных черных пленок также на основании краевых углов смачивания (21).

В работах (4, 22) в качестве основного уравнения состояния пленок были предложены зависимости $\sigma(1/h)$. На рис. 2б построена такая зависимость для $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_\infty$, причем значения $\Delta\sigma$ были подсчитаны по уравнению $\Delta\sigma = \Pi h + F(h)$. Как показано в работе (22), значение $\sigma = \sigma_0$ для α -пленки при $\Pi = 0$ отвечает равенству заштрихованных площадей. Точка С на графике характеризует толщину h_0 (при $\Pi = 0$) α -пленки, образующей в равновесии с объемной жидкостью краевой угол $\theta = 10^\circ$, удовлетворяющий соотношению $\cos \theta = \sigma_0 / \sigma_\infty$. Для области β -пленки значения $\Delta\sigma$, оставаясь положительными, стремятся к 0 при $h \rightarrow \infty$. Натяжение α -пленок толщиной $h > 75$ Å понижено, а толщиной $h > 75$ Å повышено по сравнению с σ_∞ . Таким образом, знак $\Delta\sigma$ может меняться в зависимости от кривизны мениска объемной жидкости, находящейся в равновесии с α -пленкой.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VII 1972

- ¹ Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, 741; 1937, 1119; В. V. Derjaguin, M. M. Kussakov, Acta Physicochim. U.R.S.S., 10, 25, 153 (1939).
- ² Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Л. С. Лебедева, ДАН, 23, 668 (1939).
- ³ Б. В. Дерягин, Тр. Всесоюзн. конфер. по коллоидн. химии, Киев, 1950, Киев, 1952, стр. 26; Колл. журн., 17, 207 (1955).
- ⁴ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 12, 337 (1938).
- ⁵ A. D. Read, J. A. Kitchener, «Wetting», Lond. Soc. Chem. Ind., Monogr., № 25, 1967, p. 300; J. Coll. Interface Sci., 30, 391 (1969); T. D. Blake, J. A. Kitchener, J. Chem. Soc., Farad. Soc., 68, 1435 (1972).
- ⁶ Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, ЖФХ, 29, 1755 (1955).
- ⁷ A. C. Hall, J. Phys. Chem., 74, 2742 (1970).
- ⁸ Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 15, 663 (1945).
- ⁹ О. Н. Григоров, Н. А. Новикова, Колл. журн., 17, 278 (1955).
- ¹⁰ H. C. Li, P. L. de Bruyn, Surface Sci., 5, 203 (1966).
- ¹¹ И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ, 37, 229 (1959).
- ¹² B. W. Ninham, V. A. Parsegian, J. Chem. Phys., 52, 4578 (1970).
- ¹³ Б. В. Дерягин, ЖФХ, 14, 137 (1940); Acta Physicochim. U.R.S.S., 12, 181 (1940).
- ¹⁴ В. П. Сафронов, Сборн. Вопр. физики формообразования и фазовых превращений, Тула, 1970, стр. 113.
- ¹⁵ М. М. Викторина, Б. В. Дерягин и др., ДАН, 200, 1306 (1971).
- ¹⁶ Б. В. Дерягин, Л. М. Щербаков, Колл. журн., 23, 40 (1961).
- ¹⁷ В. Д. Перевертаев, М. С. Медик, Колл. журн., 28, 254 (1966).
- ¹⁸ З. М. Зорин, В. Д. Соболев, Н. В. Чураев, ДАН, 193, 630 (1970); Thin Liquid Films and Boundary Layers, London—N. Y., 1971, p. 213.
- ¹⁹ Б. В. Дерягин, Ю. Шутор и др., ДАН, 161, 147 (1965).
- ²⁰ W. Drost-Hansen, Ind. Eng. Chem., 61, 10 (1969).
- ²¹ F. Huysman, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 73, 489 (1969).
- ²² Б. В. Дерягин, Г. А. Мартынов, Ю. В. Гутон, Колл. журн., 27, 357 (1965).