Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и С. В. НЕРПИН

РАВНОВЕСИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КИНЕТИКА СВОБОДНЫХ ПЛЕНОК ЖИДКОСТИ

В ряде теоретических и экспериментальных работ было показано, что тонкий слой может находиться в равновесии с основным объемом жидкости при действии на поверхность слоя некоторого дополнительного давления, равного развиваемому им так называемому расклинивающему давлению R ([1], [5]).

Равновесие такого слоя определяется условием:

$$R - P_c = 0 \qquad (1)$$

или *

$$R_m + R_l - P_c = 0, \qquad (1')$$

где R_m — молекулярная составляющая расклинивающего давления, вызываемая ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул; R_l — ионная составляющая, вызываемая электростатическим взаимодействием ионных атмосфер у поверхностей раздела; P_c — внешнее давление на слой.

Молекулярная составляющая R_m может быть наиболее просто получена из принципа возможных перемещений, выражаемого в рассматриваемом случае условием: $R_m\,dH = dU$, где dH — возможное утоньшение слоя; dU — соответствующее изменение потенциальной энергии при переносе элементарного объема с единичной площадью и высотой dH с поверхности слоя на поверхность основного объема жидкости.

Энергия притяжения между двумя молекулами, как известно, определяется зависимостью $u = -A/r^m$, где A — постоянная ван-дер-Ваальса; r — расстояние между молекулами и m — показатель степени, зависящий в общем случае от расстояния.

Как показали теоретические исследования ([2]), подтверждаемые прямыми экспериментами ([3]), только при малых расстояниях порядка 10^{-6} см можно приближенно принимать, что электромагнитные силы распространяются мгновенно, чему соответствует значение $m = 6$; при расстояниях большего порядка учет электромагнитного запаздывания приводит к повышению показателя m до 7.

В рассматриваемом нами случае молекулярная составляющая расклинивающего давления, как это видно из соответствующих формул и из хода изотерм расклинивающего давления (см. рис. 1), приобретает существенное значение по сравнению с ионной составляющей только при малых толщинах слоя, что позволяет приближенно принимать показатель степени постоянным, равным 6. При этом приращение энергии dU для пленки с двусторонней поверхностью раздела

* Здесь предположено, что пленка настолько толста, что дифференциальной энтропией ее утоньшения можно пренебречь. Этого нельзя делать, когда пленка во всем ее объеме имеет структуру, отличную от объемной (влияние поверхностей раздела и сольватации адсорбционных слоев).

жидкость — газ определится путем интегрирования по ее объему* формулой $dU = -\frac{2\pi AN^2}{(m-3)(m-2)H^{(m-3)}}dH$, откуда $R_m = -\frac{2\pi AN^2}{(m-3)(m-2)H^{(m-3)}}$. Здесь H — толщина рассматриваемого слоя; N — число молекул в единице объема.

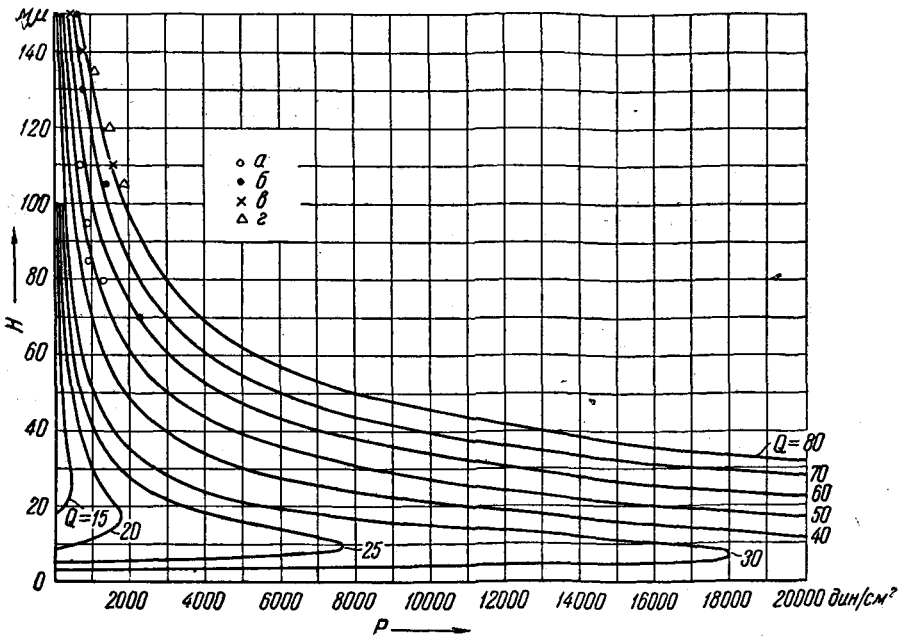


Рис. 1. Изотермы расклинивающего давления свободных пленок. Концентрация ундециловой кислоты в бидистиллате: $а$ — $2\cdot10^{-5}$%; $б$ — $3\cdot10^{-5}$%, $в$ — $6\cdot10^{-5}$%, $г$ — $1\cdot10^{-4}$%

Принимая $m = 6$, получим

$$R_m = -\frac{\pi AN^2}{6H^3}. \qquad (2)$$

Ионная составляющая расклинивающего давления при небольшой величине заряда поверхностей раздела может быть выражена зависимостью ([4])

$$R_l = \frac{2\pi Q^2}{D\,\mathrm{sh}^2(H/2d)}. \qquad (3)$$

Здесь Q — заряд единицы поверхности раздела; d — эффективная толщина ионной атмосферы; D — диэлектрическая проницаемость.

Используя выражения (2) и (3), получим вместо (1′):

$$P_c + \frac{\pi AN^2}{6H^3} - \frac{2\pi Q^2}{D\,\mathrm{sh}^2(H/2d)} = 0. \qquad (4)$$

На рис. 1 показаны изотермы расклинивающего давления $R(H)$, построенные при следующих значениях величин, входящих в уравнение (4): $\pi AN^2/6 = 12\cdot10^{-5}$ дин·см; $D = 80$; $d = 10^{-5}$ см. Из рисунка видно, что экспериментальные точки, полученные для различных концентраций ундециловой кислоты в бидистиллате ([5]), хорошо ложатся на теоретические кривые.

Ход изотерм $R(H)$ показывает, что для жидкостей с различной концентрацией электролита и различной величиной заряда Q существует

* Такое интегрирование означает незаконное допущение аддитивности молекулярных взаимодействий для конденсированных тел. Однако строгая теория ([8]) приводит к такой же зависимости R_m от H.

предельное максимальное значение расклинивающего давления $R_{кр}$, соответствующее некоторой критической толщине пленки.

При толщинах меньших критической величины значение расклинивающего давления резко убывает. Положение максимума расклинивающего давления определяется нулевым значением производной dR/dH:

$$\frac{dR}{dH} = \frac{\pi A N^2}{2H^4} - \frac{\pi Q^2 \operatorname{ch}(H/2d)}{dD \operatorname{sh}^2(H/2d)} = 0. \tag{5}$$

Неограниченная во времени устойчивость пленок определяется условием

$$P_c < R_{кр}. \tag{5'}$$

Если это условие не выполняется, то равновесие будет носить временный характер, обусловливаемый кинетическим процессом медленного утоньшения пленки вплоть до достижения критической толщины, при которой теряется ее устойчивость.

Явлению потери устойчивости слоя при переходе от толщины $H > H_{кр}$ к толщинам $H < H_{кр}$ может быть дана наглядная гидромеханическая трактовка*.

Так как потеря устойчивости связана с течением внутри слоя в сторону от точки, где намечается его разрыв, а сохранение устойчивости, наоборот, должно обеспечиваться подтеканием жидкости к точке, где слой оказался более тонким, то критерием устойчивости является направление потока жидкости в слое при наличии градиента его толщины.

Для течения жидкости в тонком слое, находящемся в поле молекулярных и электростатических сил, гидродинамические уравнения могут быть выведены из следующих простых рассуждений.

Так как под расклинивающим давлением понимается то дополнительное давление, по сравнению с действующим в основном объеме, которое может воспринять слой, находясь при этом в равновесии, то неподвижность его не может сохраниться, если действительное давление будет отличаться от расклинивающего и в каждой точке на поверхности слоя окажется избыток или недостаток давления по сравнению с расклинивающим, определяемый выражением:

$$P = P_c - R.$$

Подставив частные производные $\partial P/\partial x$ и $\partial P/\partial y$ в уравнения Навье — Стокса, написанные для течения жидкости в горизонтальном слое под воздействием переменного давления, получим:

$$-\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P_c}{\partial x}, \tag{6}$$

$$-\eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} = \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial P_c}{\partial y}. \tag{7}$$

При условии, что внешнее давление на слой одинаково по всей его поверхности, вместо уравнений (6) и (7) получим:

$$-\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial R}{\partial x}, \tag{8}$$

$$-\eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} = \frac{\partial R}{\partial y}. \tag{9}$$

Для течения, происходящего параллельно одной из осей, например y, сохраняются только уравнения (7) и (9).

* Термодинамическое рассмотрение устойчивости смачивающих пленок на жидкой поверхности было дано А. Н. Фрумкиным ([6]) на базе рассмотрения натяжения пленки. Условие устойчивости (5') было для любых смачивающих пленок указано одним из нас ([7]).

В предельном случае, при соблюдении неподвижности поверхностных слоев за счет предельно выраженного эффекта Плато — Марангони — Гиббса, из уравнения (9) получим для удельного потока q и средней скорости течения в пленке выражения следующего вида:

$$q = \frac{H^3}{12\eta}\frac{dR}{dH}\frac{dH}{dy}, \tag{10}$$

$$v_{ср} = \frac{H^2}{12\eta}\frac{dR}{dH}\frac{dH}{dy}. \tag{11}$$

Если подсчитанные по выражениям (10) и (11) поток и скорость будут направлены в сторону меньшей толщины слоя, т. е. проявится тенденция к выравниванию последней, то это обеспечит устойчивость слоя. В том случае, когда поток или скорость направлены в сторону большей толщины слоя, последний оказывается неустойчивым, так как при этом проявляется тенденция к увеличению неравномерности толщин с последующим разрывом слоя. Критической толщине слоя, выше которой лежит область устойчивых, а ниже неустойчивых пленок, отвечает условие $q = 0$ или $v_{ср} = 0$.

Из уравнений (10) или (11) найдем:

$$\frac{dR}{dH} = 0. \tag{12}$$

Полученный критерий устойчивости пленок совпадает с выражением (5), характеризующим положение максимума расклинивающего давления.

Таким образом, независимо от степени превышения действительного давления P_c над предельным расклинивающим давлением $R_{кр}$, разрыв слоя может произойти только при достижении пленкой критической толщины, соответствующей положению максимума расклинивающего давления.

В настоящем сообщении не рассматривается вопрос о влиянии на устойчивость пленок сольватации поверхностных слоев, которая в некоторых случаях, повидимому, может определить устойчивость пленки до толщин порядка 10^{-7} см, сохраняющуюся неограниченно во времени.

Кроме того, здесь не учитывается устойчивость пленки по отношению к ее полному прорыву за счет эластичности адсорбционных слоев, что, в частности, объясняет устойчивость мыльных пленок, потерявших при испарении воду. Рассмотренная в настоящей статье устойчивость пленки есть устойчивость по отношению либо к прорыву, либо к резкому уменьшению толщины до таких ее значений, когда устойчивость пленки может обеспечиваться ее эластичностью, связанной со свойствами адсорбционных монослоев.

В заключение следует отметить, что использованный метод исследования и полученные результаты могут быть применены также к исследованию вопросов о типе эмульсий и их устойчивости.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Ленинградский институт инженеров
водного транспорта

Поступило
7 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Колл. журн., **1**, 385 (1935); Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937); Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Л. С. Лебедева, ДАН, **23**, 670 (1938); Б. В. Дерягин. Колл. журн., **6**, 291 (1940). [2] H. B. C. Casimir, D. Polder, Phys., Rev., **73**, 360 (1948). [3] И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, ДАН, **90**, 1055 (1953). [4] Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1153 (1937). [5] Б. В Дерягин, А. С. Титиевская, Колл. журн., **15**, № 6,1041 (1953). [6] А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **12**, в. 4, 337 (1938). [7] Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Л. С. Лебедева, ДАН, **23**, 670 (1938). [8] Е. М. Лившиц, ДАН, **97**, № 4 (1954).