

Лекция 17. СВОБОДНЫЕ ПЛЕНКИ

Тонкие пленки могут разделять не только твердые тела, но жидкие и газообразные фазы.

Если пленка разделяет две фазы одной природы, то она называется *симметричной*.

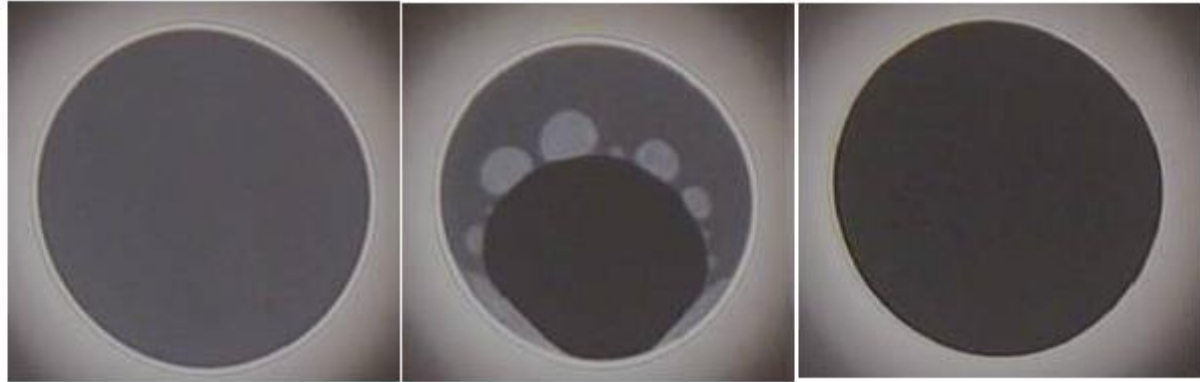
Для чистой однокомпонентной жидкости (растворителя) расклинивающее давление в пленке определяется выражением

$$\Pi_m = \frac{A_{H11} + A_{H22} - 2A_{H12}}{6\pi h_l^3} = -\frac{A_N^*}{6\pi h_l^3} \quad (1)$$

и является отрицательным.

Первые исследования свойств пленок были начаты в работах **Гука**, **Ньютона**, **Кельвина**, **Гиббса**.

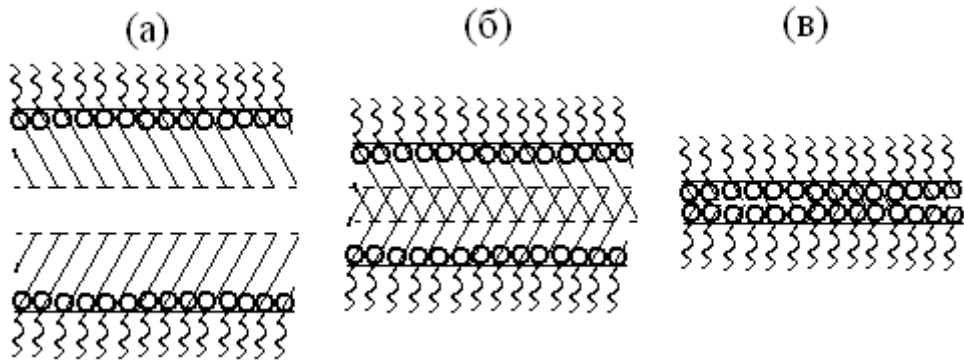




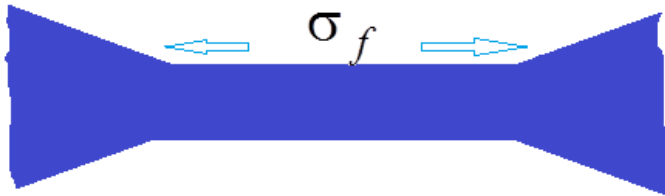
Классификация пленок основана в основном на оптических свойствах пленок

1. По мере утончения пленки, когда она достигает микронных размеров, на ней наблюдаются интерференционные явления, и она становится цветной.
2. Дальнейшее утончение пленок приводит к тому, что они становятся серыми.
3. Когда их толщина оказывается меньше $0,1 \text{ мкм}$ – невидимыми или черными. Предельная толщина черных пленок равна примерно удвоенному размеру молекул поверхностно-активных веществ. Такие пленки называются *черными ньютоновскими пленками*.

Важно: Переход от тонких черных пленок к черным ньютоновским обычно происходит скачкообразно.



Три этапа эволюции свободных пленок: а – толстые пленки, б – тонкие черные пленки, в – черные ньютоновские пленки.



Основной термодинамической характеристикой пленок является их натяжение σ_f . Оно заменяет поверхностное

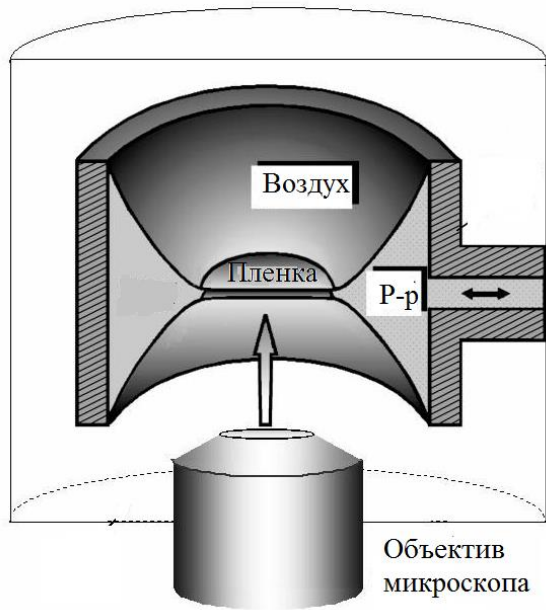
натяжение в термодинамических соотношениях.

Так, свободная энергия системы с плоской пленкой имеет вид

$$d\mathcal{F} = -SdT - pdV + \sigma_f dA + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (2)$$

Если граничные слои еще не перекрыты, то натяжение пленки равно удвоенному поверхностному натяжению раствора $\sigma_f = 2\sigma_{lv}$.

Важно: устойчивое состояние пленки возможно, лишь когда наблюдаются отклонения от данного соотношения. Очевидно, что пленки будут устойчивы, если при их растяжении величина σ_f увеличивается.



Эффекты Гиббса и Марангони

Гиббс ввел понятие *модуля упругости пленки*

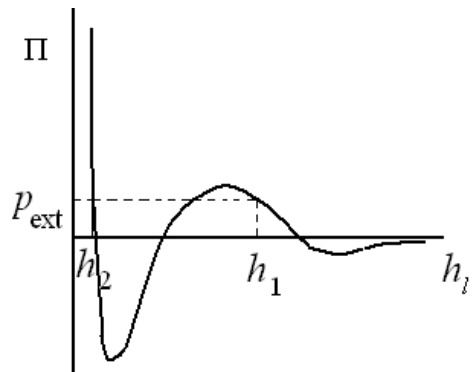
$$E_f = s \frac{d\sigma_f}{ds}. \quad (3)$$

При растяжении пленки на некотором участке концентрация поверхностно-активных веществ на поверхности уменьшается, что приводит к повышению поверхностного натяжения и возрастанию натяжения пленки. Можно сказать, что пленки обладают некоторой *эластичностью*, выражающейся в положительном значении величины E_f .

Эффект Гиббса-Марангони. При растяжении пленок адсорбция ПАВ не успевает достичь равновесного значения, в результате чего натяжение пленки увеличивается и она препятствует своему растяжению (принцип Ле-Шателье).

Важно: При достижении равновесия в тонких растянутых пленках часть молекул ПАВ должна перейти из объема на поверхность, что снижает равновесное значение адсорбции ПАВ и увеличение поверхностного натяжения пленки (эффект Гиббса). Это имеет место в случае, например, мыльных пузырей.

В настоящее время устойчивость пленок объясняется действием расклинивающего давления. Можно предположить наличие *двух составляющих* расклинивающего давления в свободных пленках. Первая составляющая является электростатической. Наличие электростатической составляющей объясняется тем, что на поверхности плёнки образуется заряд, если плёнка стабилизирована ионогенным ПАВ. Это объяснение подтверждается тем, что с изменением концентрации раствора электролита толщина пленки изменяется в

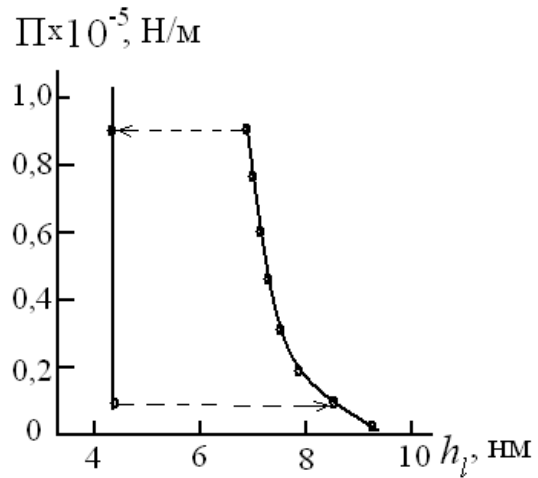


соответствии с теорией ДЛФО. Отклонения от теории ДЛФО наблюдаются для толщин пленок около 20 нм.

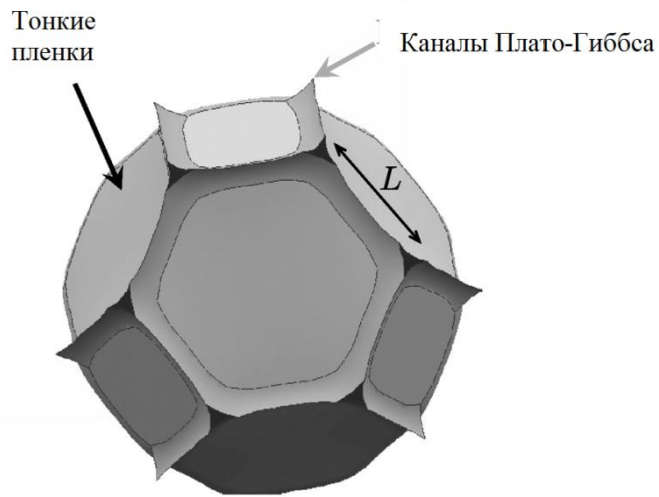
Типичный ход изотермы расклинивающего давления для свободных пленок растворов ионогенных поверхностно-активных веществ показан на рисунке (p_{ext} - внешнее давление, h_1 и h_2 -

равновесные значения толщин тонких черных и черных ньютоновских пленок). Первый барьер на изотерме (электростатический) отвечает области существования тонких черных пленок, а резкий рост расклинивающего давления на малых расстояниях (предположительно за счет структурных сил) – области черных ньютоновских пленок.

Важно: переход от тонких черных к черным ньютоновским пленкам является практически обратимым. На рисунке приведены изотермы расклинивающего давления в области перехода, полученные для раствора додецилсульфата натрия и 0,18 моль/л NaCl. Из рисунка видно, что в области толщин ≈ 7 нм происходит резкое уменьшение толщины пленок. При снятии внешнего давления пленка также скачкообразно возвращается в исходное состояние.



Пены и пенные пленки



Основная характеристика — *кратность пены* — отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости. Есть участки плоские, а есть — искривленные (расклинивающее давление).

Многогранник — пентагональный додекаэдр (30 ребер, 20 вершин, пятиугольные грани) — идеальная форма ячейки пены.

Пены – полидисперсны, разрушаются за счет прорыва пленок и *изотермической перегонки*, а также вследствие вытекания жидкости из пены (*синерезис пен*).

Применение

- В быту: пенные моющие средства для ванн, чистки ковров и мебели.
- В пожаротушении: при возгорании ёмкостей с легко воспламеняющимися жидкостями, при тушении пожаров в закрытых помещениях — в подвалах, на судах и в самолётах.
- В строительстве: устройство кровли, гидроизоляция и утепление фундаментов, звукоизоляция стен.
- В горнорудной промышленности: использование пенной флотации для обогащения полезных ископаемых; предотвращение промерзания полигонов для добычи полезных ископаемых открытым способом в условиях Крайнего Севера; изготовление взрывоустойчивых и изолирующих перемычек в шахтах и рудниках.
- В отделке текстильных материалов.
- В кулинарии: кондитерские пены, муссы, торты, бисквиты и др.

Эмульсии и эмульсионные пленки

Эмульсии – дисперсии жидкости в жидких дисперсионных средах. Их поведение сходно с поведением пен.

Прямые и обратные эмульсии. В прямых эмульсиях дисперсионная среда – более полярная жидкость (вода). В обратной эмульсии полярная среда образует дисперсную фазу.

Обращение эмульсий: при определенных условиях эмульсия одного типа переходит в эмульсию другого типа.

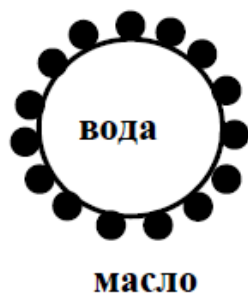
Эмульсии бывают разбавленные (несколько % объемной фазы) и концентрированные (до 70%). В последнем случае структура эмульсий близка к структуре пен.

Известные эмульсии – нефть, краски, дизельное топливо.

Лиофобные эмульсии получают обычно механическим диспергированием (ультразвук, сдвиговое течение, вибрация).

При наличии ПАВ и механическом эмульгировании тип эмульсии определяется *гидрофильно-липофильным балансом ПАВ*. Обычно дисперсионной средой становится та жидкость, в которой ПАВ растворяется лучше, то есть введение водорастворимых ПАВ приводит к образованию прямых эмульсий.

Эмульсии можно стабилизировать порошками. Порошки стабилизируют ту фазу, которая хуже смачивает поверхность частиц. В этом случае дисперсная фаза оттесняется от дисперсионной среды частицами. Стабилизация капель порошками – пример формирования структурно-механического барьера.



Процессы разрушения – те же, что и у пен. Прорыв пленок, седиментация (всплывание). Изотермическая перегонка.

Изотермическая перегонка (перекристаллизация)

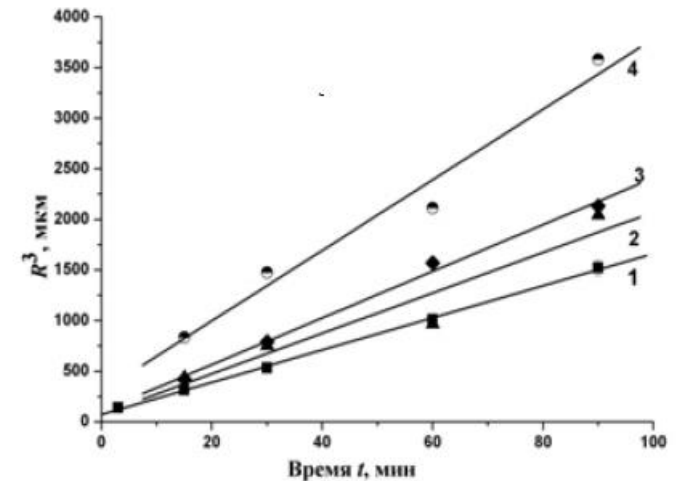
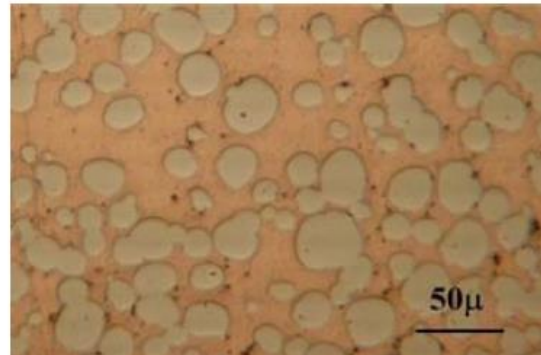
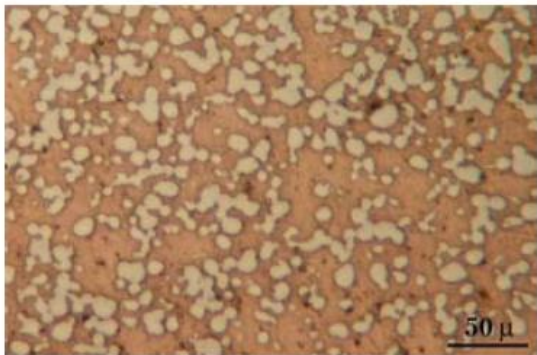
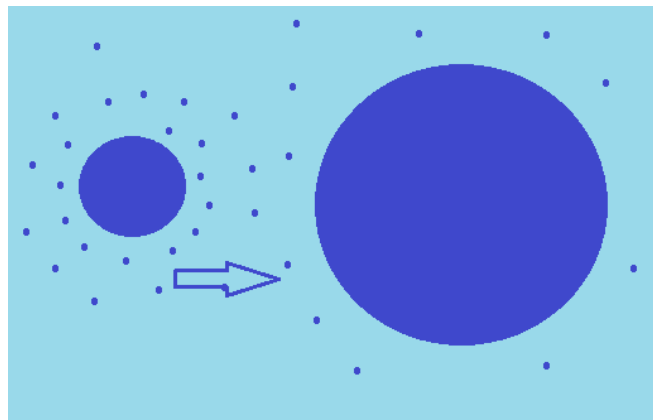
$$p_{v1} = p_{v0} \exp\left(\frac{2\sigma V_{ml}}{rRT}\right), \quad (4)$$

$$c(r) = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_{mc}}{rRT}\right). \quad (5)$$

Средний радиус изменяется во времени по закону (Лифшиц-Слёзов)

$$r^3(t) = r^3(0) + \frac{8\sigma V_{ml}^2}{9RT} Dc_0 t, \quad (6)$$

C_0 - равновесная концентрация над плоской поверхностью.



Аэрозоли

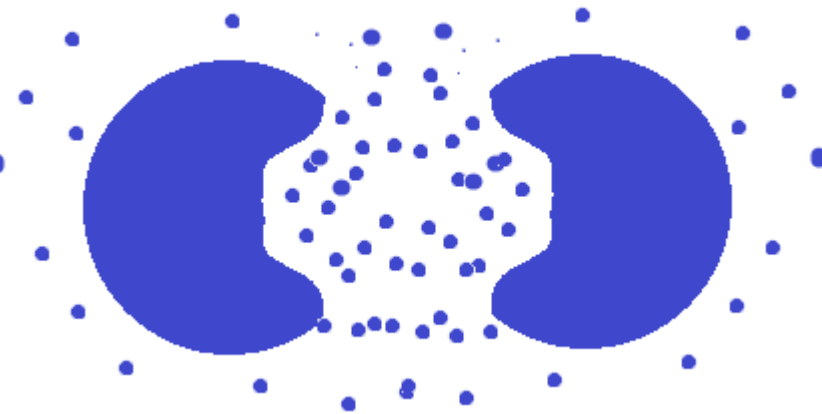
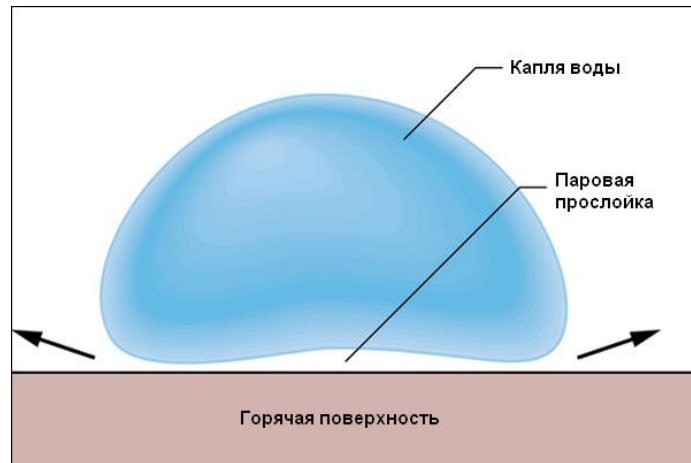
Аэрозоли – дисперсии с газообразной дисперсионной средой.

Жидкая дисперсная фаза – туманы, облака, спреи.

Твердая фаза – дымы (высокая дисперсность, сажа), пыли и порошки (грубодисперсные системы)

Особенность аэрозолей – неустойчивость. Можно зарядить аэрозольные частицы, но тогда они быстро разбегаются из-за отталкивания зарядов; как говорят, аэрозоль «рассеивается».

Отталкивание испаряющихся капель





Аэрозоли на практике

1. Медицина.
2. Бытовые аэрозоли.
3. Двигатели внутреннего сгорания.
4. Военное назначение (дымовые завесы).
5. Атомная промышленность.
6. Микроэлектроника.
7. Лабораторные исследования (первые измерения заряда электрона были выполнены на каплях масла).