

Н.А. Мищук

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УСТОЙЧИВОСТИ
БРОУНОВСКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Проанализированы особенности взаимодействия частиц и кинетика броуновской коагуляции в разбавленных и концентрированных дисперсных системах и их зависимость от характеристик дисперсионной среды, размера и поверхностных свойств частиц.

Ключевые слова: броуновско-гравитационная коагуляция, концентрированная и разбавленная дисперсии, межфазная граница, обратимая и необратимая коагуляция.

Введение. Одной из центральных проблем коллоидной химии была и остается проблема коагуляции и устойчивости дисперсных систем.

Первые теоретические модели устойчивости дисперсных систем и кинетики броуновской коагуляции были разработаны еще в начале прошлого столетия М.Смолуховским [1] и Н.Фуксом [2], а затем совершенствованы в работах Б.Дерягина, Л.Ландау [3] и Э.Фервея, Я.Овербека [4], цитируемых теперь как теория ДЛФО.

Однако последующие теоретические и экспериментальные исследования, представленные в многочисленных монографиях, в частности [5 – 10], продемонстрировали отклонение скорости коагуляции от закономерностей, предсказываемых теорией ДЛФО. И дело не в некорректности теории ДЛФО, принципы которой сохраняют свою правомерность и в настоящее время, а в том, что очень часто используемые в расчетах константы недостаточно обоснованы, а зависимость устойчивости дисперсных систем от поверхностных сил анализируется с использованием наиболее простых выражений для межчастичного взаимодействия, применимых только в некоторых частных случаях. Кроме того, в дисперсных системах могут присутствовать разнообразные дополнительные факторы, в силу которых дисперсная система уже не является чисто броуновской, а поверхностные силы требуют описания, отличного от классических моделей.

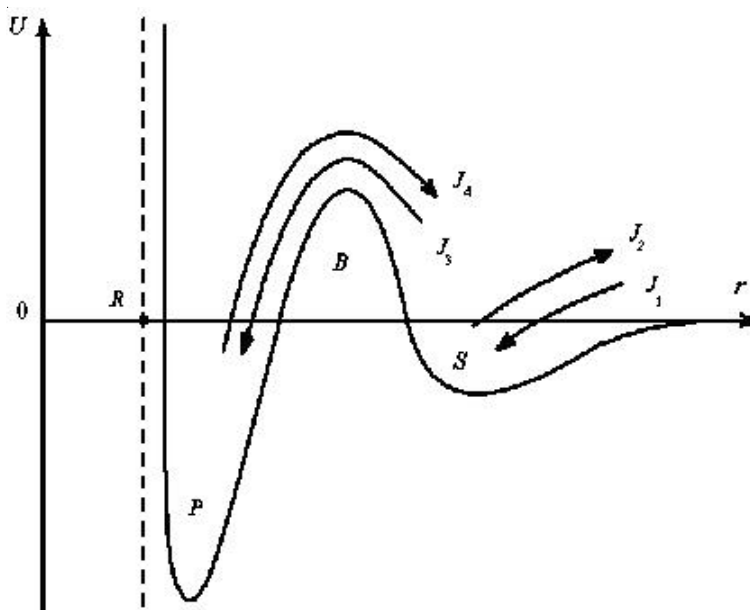
В связи с вышеизложенным все более актуальным становится не только высокоточное техническое обеспечение исследований, но и применение теоретических моделей, адекватно учитывающих специфику различных дисперсных систем, влияющую на их устойчивость или кинетику

коагуляции. Основным теоретическим проблемам теории устойчивости и посвящена настоящая статья.

Общие представления об обратимой и необратимой коагуляции

Состояние броуновской дисперсной системы определяется конкуренцией диффузии и поверхностных сил [5 – 10]. При низкой объемной доле частиц поведение дисперсии, по крайней мере в начале процесса коагуляции, может быть описано в рамках парного взаимодействия, лежащего в основе теории ДЛФО.

Согласно теории ДЛФО в общем случае энергия взаимодействия двух заряженных частиц характеризуется наличием двух минимумов с барьером между ними [6, 11], разными амплитудами и характерными расстояниями действия электростатической силы и силы Ван дер Ваальса (рисунок). Такой же качественный вид имеет энергия взаимодействия при наличии других сил (гидрофобных, стерических, гидродинамических и т.д.). Конкуренция существующих сил может приводить к отсутствию первичного или вторичного минимума либо к исчезновению барьера между ними.



Энергия взаимодействия двух частиц U как функция расстояния между их центрами r и схема потоков в системе.

$R = 2a_0$ – наименьшее возможное расстояние между частицами радиуса a_0 . Барьер, первичный и вторичный минимумы отмечены буквами B , P , S ; J_1 – поток частиц из бесконечности во вторичный минимум, J_2 – поток из вторичного минимума в бесконечность, J_3 – поток из вторичного минимума в первичный минимум, J_4 – поток из первичного минимума во вторичный

Частицы свободно диффундируют, пока не попадают в область взаимодействия. В зависимости от глубины минимумов и высоты барьера можно выделить следующие варианты развития событий [11]. Попадая в энергетический минимум, частицы притягиваются, т.е. формируют дублет. Поскольку минимумов два (более глубокий – первичный и более мелкий – вторичный), то может быть и два типа дублетов, которые вслед за уже устоявшейся терминологией [11, 12] назовем первичным и вторичным.

При сближении частиц они сначала оказываются во вторичном минимуме (S , см. рисунок) и, следовательно, формируют вторичный дублет. Если минимум очень мелкий, т.е. энергия притяжения небольшая, то дублет быстро разрушается. Это обратимая агрегация. При не слишком высоком барьере (B) возможен также переход из вторичного (S) минимума в первичный (P), который обычно достаточно глубокий, и, следовательно, сформированный при этом первичный агрегат устойчив, т.е. происходит необратимая агрегация.

Не только возможность формирования первичных и вторичных дублетов, но и вероятность их распада существенно зависят от изменения энергии взаимодействия при сближении или удалении частиц. Для каждой пары сблизившихся частиц вероятность и, соответственно, время изменения их состояния (распада агрегата или перехода из одного минимума в другой), т.е. характерное время броуновской коагуляции, зависят от теплового движения окружающих их молекул и движения самих броунирующих частиц. За одно и то же время один дублет может распасться, второй – перейти из одного минимума в другой, а третий сохранить свое состояние. Однако в целом в системе переход из одного состояния в другое носит некий статистический характер.

Это позволяет рассматривать переходные процессы как потоки частиц J_i из одного состояния в другое (см. рисунок) и по аналогии с многоступенчатыми химическими реакциями вводить характерные времена, соответствующие каждому этапу такой "реакции". Наиболее последовательной моделью расчета процессов агрегации и дезагрегации в дисперсных системах, включая расчет характерных времен субпроцессов, является модель, предложенная в [11]. Будучи развитием теории ДЛФО, разработанная модель адекватно описывает кинетику как быстрой (безбарьерной), так и медленной (с переходом через барьер) коагуляции. Эта же работа позволяет проанализировать замедление коагуляции, обусловленное не переходом через энергетический барьер, а распадом вторичных дублетов [13, 14]. Именно такую возможность авторы экспериментальных исследований очень часто игнорируют, приписывая замедление коагуляции исключительно преодолению энергетического барьера между частицами [15].

Распад вторичных дублетов является также важным фактором при изучении дестабилизации эмульсий, которая чаще всего рассматривается как сочетание необратимой агрегации и коалесценции [16]. Однако при не слишком крупных (недеформируемых) каплях именно обратимость агрегации может быть существенным фактором, влияющим на скорость коалесценции и закономерность дестабилизации эмульсии в целом [15, 17].

Неадекватность теоретических моделей очень часто усугубляется некорректным описанием поверхностных сил.

Представленные в литературе значения констант Гамакера, используемые для расчета сил Ван дер Ваальса для одних и тех же частиц, нередко очень сильно различаются между собой. И это неудивительно, поскольку в большинстве случаев они получены не из точных теоретических расчетов или специально поставленных экспериментов, а путем подгонки теоретических кривых к экспериментальным. Следовательно, полученные значения константы зависят не только от точности эксперимента, но и от модели, использованной для описания скорости коагуляции, в том числе от учета эффектов запаздывания сил Ван дер Вальса [18] и их экранирования электролитом [19], которые, несмотря на их достаточно сильное влияние на устойчивость дисперсий [12], в большинстве случаев игнорируются.

Расчет электростатических сил тоже часто недостаточно точен. Вместо поверхностного потенциала во многих работах используется электрокинетический потенциал, в большинстве случаев ощутимо меньший поверхностного. И хотя определение поверхностного потенциала заметно сложнее определения электрокинетического потенциала [20], именно поверхностный потенциал позволяет корректно описывать свойства межфазной границы и обусловленные ею процессы [21], в том числе агрегацию частиц. В некоторых случаях необходимо также проводить дополнительное уточнение сил электростатического взаимодействия за счет релаксационных процессов в двойных электрических слоях (ДЭС) при быстром сближении частиц [22], что также существенно отражается на кинетике броуновской коагуляции.

Следует также подчеркнуть, что броуновская коагуляция может быстро перейти в броуновско-гравитационную, количественные закономерности которой могут существенно отличаться от чисто броуновской. Если частицы достаточно мелкие (с плотностью, близкой к плотности жидкости и радиусом порядка или меньше микрона), именно броуновское движение, а не седиментация определяет коагуляционное поведение дисперсии. Однако, даже если предположить идеальную монодисперсность и полную стабилизацию системы, при использовании крупных частиц с плотностью ρ_p , заметно превышающей плотность дисперсионной сре-

ды ρ_m , в экспериментальной ячейке возникнут осложнения, связанные с отстаиванием дисперсии. При седиментации частиц будет происходить их концентрирование в нижней и разбавление в верхней частях экспериментальной ячейки, что может быть ошибочно принято за коагуляцию.

Если же в системе происходит достаточно быстрая агрегация, то из-за различия скоростей седиментации синглетов и дублетов также может возникнуть отклонение от закономерностей броуновской коагуляции. Степень влияния седиментации на кинетику броуновской коагуляции можно определить с помощью модели [14], использующей общие представления о гравитационной составляющей взаимодействия частиц [5].

Что касается экспериментальных исследований, то современная техника позволяет с очень высокой точностью измерять изменение светопоглощения дисперсии при совсем небольшом снижении концентрации синглетов, т.е. в самом начале процесса агрегации частиц [15]. При этом в рамках одного эксперимента можно сначала получить информацию о чисто броуновской, а затем о броуновско-гравитационной коагуляции, что создает хорошую базу для развития теоретических представлений об исследуемых процессах.

Устойчивость разбавленных и концентрированных дисперсных систем

К сожалению, теоретические модели для концентрированных дисперсных систем в основном развиты не применительно к исследованию устойчивости или кинетики их коагуляции, а с точки зрения исследования их свойств в устойчивом состоянии: осмотического давления [23,24], реологии [25], электровязкостного эффекта [26], диэлектрической [27] и электроакустической [28] спектроскопии, электрокинетических явлений [29], седиментации [30] и др.

Непосредственно устойчивости концентрированных дисперсных систем посвящены теоретико-экспериментальные исследования сил электростатического взаимодействия [31], нашедшие свое развитие в более поздней теоретической работе [32]. Здесь показано, что при увеличении объемной доли дисперсной фазы происходит ослабление как электростатического взаимодействия, так и сил Ван дер Вальса, что в результате приводит к снижению устойчивости дисперсии. Более того, согласно [31, 32], при снижении концентрации электролита стабильность концентрированных дисперсных систем, в отличие от разбавленных дисперсных систем, снижается.

Расчет зависимости высоты энергетического барьера между взаимодействующими частицами позволил при заданных концентрации элект-

ролита, размере частиц и их поверхностном потенциале определить объемную долю дисперсной фазы, при которой дисперсия теряет свою устойчивость [32]. В этой же работе введен критерий, согласно которому систему можно отнести к концентрированным или разбавленным дисперсным системам. Если перекрываются только два ДЭС соседних частиц, то взаимодействие последних описывается как парное. С точки зрения поверхностных сил, такую систему можно считать разбавленной. Перекрывание трех и больше ДЭС приводит к изменению парного взаимодействия, т.е. такая система является концентрированной. Степень перекрытия ДЭС повышается с ростом их протяженности, т.е. со снижением концентрации фоновых электролитов, а также с уменьшением размера частиц. Именно в этих случаях отклонение от теории ДЛФО максимально. Поэтому полученные в [31,32] закономерности становятся особенно важными для наноразмерных дисперсий в водной среде и для дисперсий в неводной среде.

Устойчивость наноразмерных дисперсных систем

В наноразмерных дисперсных системах протяженность двойного электрического слоя соразмерна или больше радиуса частицы. В то же время все обычно используемые модели базируются на приближении тонкого двойного слоя. Учет особенностей распределения ионов при перекрытии протяженных двойных слоев, проведенный в [4], показал, что в этом случае происходит снижение электростатического барьера по сравнению с высотой барьера, рассчитанной по формулам для тонких слоев. Несмотря на то, что максимально возможное снижение барьера, согласно [4], составляет всего 40%, при определенном сочетании параметров исследуемой системы это может приводить к существенному ускорению коагуляции [31, 32].

Для наноразмерных систем с протяженными ДЭС также становится актуальным анализ так называемого нулевого слагаемого сил Ван дер Вальса [12, 18, 19], обычно экранируемого тонким ДЭС.

Следует также отметить, что при анализе наноразмерных дисперсных систем макрокинетический подход к исследованию их устойчивости должен дополняться или заменяться термодинамическим. Так, в работах [33, 34] показано, что при переходе от макроэмульсий к микроэмульсиям пренебрежение ролью энтропии недопустимо. Здесь же необходимо обратить внимание на то, что в случае наноразмерных эмульсий часто более важной является не коалесценция капель, а так называемый процесс остальдовского созревания [35]: возрастание давления Лапласа из-за уменьшения радиуса кривизны капель приводит к перекачке содержимого мелких капель в более крупные.

В работе [36] показано, что при перекрытии двойных электрических слоев в субмикронных дисперсных системах происходит перераспределение зарядов не только перпендикулярно к поверхности частицы, как это предполагает модель двойного электрического слоя Дебая-Гюккеля, лежащая в основе ДЛФО, но и перераспределение ионов вдоль поверхности частиц. В результате может возникнуть притяжение между одноименно заряженными частицами или осцилляция парного взаимодействия, что должно кардинально изменять коагуляционное поведение дисперсных систем.

Еще одним важным аспектом взаимодействия наноразмерных частиц является возрастание роли неоднородности поверхностного заряда. Когда расстояние между заряженными группами на поверхности частицы становится сопоставимым с ее размером, представления об однородном поверхностном заряде и компенсирующем его однородным диффузным слоем теряют свой смысл. Несмотря на важность этого вопроса для водных сред с низким содержанием, ему пока не уделяется достаточного внимания. Поэтому рассмотрим этот вопрос на примере неводных сред, где дискретность поверхностного заряда особенно выражена и хотя бы частично исследована.

Особенности устойчивости дисперсных систем в неводных средах

Строение ДЭС в неводных средах сильно отличается от его строения в воде.

Хорошо известно, что количество ионов в неводной среде существенно ниже, чем в воде. Это обусловлено снижением диссоциации молекул в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Диссоциация молекул зависит от их взаимодействия с полярными молекулами растворителя. Взаимодействие ионов в молекуле тем слабее, чем больше дипольный момент молекул растворителя, т.е. чем больше его диэлектрическая проницаемость. В неводных средах, т.е. в жидкостях с низкой диэлектрической проницаемостью, притяжение разнозарядных составляющих молекулы только слегка ослабляется, при этом вероятность ассоциации ионов в молекулу остается высокой [37]. Некоторые типы ионов, возникающие при растворении сильных органических кислот в углеводах, при взаимодействии органических кислот с аминами, при окислении углеводов, фото и радиохимических реакциях, проанализированы в [38].

Низкая концентрация ионов в неводной среде означает большую протяженность ДЭС, которая даже для микронных броуновских частиц может быть больше их размера. Однако это не означает, что для описания

устойчивости дисперсий в неводных средах можно использовать теорию ДЛФО, адаптированную для протяженных ДЭС. Параллели между неводной средой и наночастицами в водной среде можно проводить лишь до определенного предела, потому что низкая концентрация ионов означает не только рост толщины ДЭС, но и изменение его структуры [7 – 9, 38 – 40], зависящей от соотношения плотности поверхностного заряда, радиуса Бьерума и размера частиц. В частности, из-за слабой диссоциации молекул повышение концентрации ионов в диффузной обкладке ДЭС сопровождается их обратной ассоциацией в молекулы, что приводит к отклонению распределения ионов от закона Больцмана, обычно используемого для описания ДЭС в водных средах.

С другой стороны, понятие ДЭС базируется на представлении о равномерно распределенном поверхностном заряде. Вместе с тем при низкой диэлектрической проницаемости даже несколько зарядов могут обеспечить достаточно высокий потенциал поверхности [8, 40]. В этом случае устойчивость дисперсии будет зависеть от расположения зарядов на близлежащих сегментах поверхности взаимодействующих частиц, причем роль дискретности зарядов будет возрастать при сближении частиц, когда расстояние между ними становится сопоставимым с латеральным расстоянием между зарядами на их поверхности. Более того, результат взаимодействия частиц зависит от ориентации ионных пар, сформированных ионами на поверхности частиц и в объеме жидкости [8]. Что касается эмульсий, то благодаря подвижности поверхности капель заряды "размазываются" и проявления дискретности заряда должны быть меньше, чем для твердых частиц.

Адсорбционные слои и их влияние на стабильность дисперсных систем

Ионные и неионные ПАВ, адсорбируясь на дисперсных частицах, каплях или пузырьках, изменяют поверхностные силы, влияя не только на электростатическое взаимодействие, но и на силы Ван дер Вальса, а также создавая стерическое отталкивание [41, 42] и изменяя степень гидрофобности или гидрофильности поверхности [15]. Одновременно изменяется подвижность поверхности пузырьков или капель [43] и вероятность разрыва тонких пленок жидкости между частицами [44].

В макроионах, как свободно распределенных в объеме жидкости, так и адсорбированных на поверхности твердых частиц, заряженные группы могут распределяться произвольным образом, изменяя свое положение по отношению к центру макроиона или поверхности частицы при изменении концентрации электролита, рН или концентрации самих макромолекул. В этом случае в теоретические модели должны вводиться пе-

ременные параметры, учитывающие конформацию молекул и, соответственно, локализацию ионов, формирующих поверхностный заряд. Также необходимо учитывать изменение гидродинамического сопротивления движению макроионов или покрытых пористым слоем частиц, и, соответственно, изменение их коэффициентов диффузии.

К сожалению, большинство существующих теоретических моделей рассчитаны на исследование гладких сферических частиц, что сильно идеализировано. Даже для специально подготовленных сферических частиц, например латексов, характерна некоторая шероховатость поверхности и неоднородность распределения зарядов. При переходе к реальным системам, в частности к частицам, покрытым протяженными адсорбционными слоями, неоднородность и шероховатость поверхности сильно возрастает. Поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется анализу электроповерхностных характеристик частиц с учетом дискретности поверхностного заряда [45] и шероховатости поверхности [15].

В результате такого влияния адсорбционных слоев на перечисленные выше составляющие взаимодействия частиц их использование может приводить как к повышению, так и снижению устойчивости дисперсий [6 – 8, 46 – 49]. Следует отметить, что влияние макроионов и макромолекул является важным и для разбавленных, и для концентрированных дисперсий, однако благодаря меньшему среднему расстоянию между частицами их действие более выражено в последнем случае.

Свойства воды возле межфазной границы и ее влияние на устойчивость дисперсных систем

Несмотря на то, что адсорбционные слои существенно влияют на поверхностные силы, не менее сильным может быть влияние измененных поверхностных слоев воды.

Одной из проблем, которые активно анализируются в литературе [50 – 52], является сильное притяжение между гидрофобными частицами при гомокоагуляции или между гидрофобными частицами и пузырьками при гетерокоагуляции. Существующее притяжение связывается с особенностями гидродинамических течений возле гидрофобной поверхности [52] и кавитации жидкости между стенками гидрофобных пузырьков и частиц [53], создающих перепады давления, способствующие сближению частиц, а также с гидрофобными силами [50 – 52], механизм возникновения которых так и не нашел своего объяснения [54, 55].

В последнее время были разработаны две теоретические модели [55, 56], позволяющие свести гидрофобные силы к хорошо известным силам ДЛФО, изменяющим свои закономерности при изменении свойств жидкости у межфазной границы [49 – 52].

С одной стороны, было показано, что наноразмерные пузырьки, существующие как в приповерхностном слое воды, так и на самой гидрофобной поверхности [56], приводят к заметному изменению сил Ван дер Вальса. Разность сил, рассчитанных по обычно используемой и новой моделям сил Ван дер Вальса, отрицательна, т.е. соответствует дополнительному притяжению, которое проявляется на больших расстояниях, и может служить объяснением притяжения на больших расстояниях. т.е. объяснением дальнедействующих гидрофобных сил.

С другой стороны, анализ процессов у межфазной гидрофобной поверхности в отсутствие пузырьков позволил найти объяснение короткодействующим гидрофобным силам. Показано, что изменение плотности воды возле гидрофобной поверхности [57, 58] и соответствующее ему изменение диэлектрической проницаемости [59] существенно влияют на распределение ионов в диффузной обкладке ДЭС и в результате на их взаимодействие [56]. Локальное изменение диэлектрической проницаемости воды также влияет на силы Ван дер Вальса. Следует подчеркнуть, что поскольку при снижении диэлектрической проницаемости силы Ван дер Вальса возрастают [55 – 56], то учет их изменения в суммарной силе взаимодействия усиливает эффект, полученный на основе электростатического взаимодействия. Поскольку в описанном случае изменение электростатических сил и сил Ван дер Ваальса проявляется на сравнительно небольших расстояниях, разработанная модель служит объяснением короткодействующих гидрофобных сил.

Как и в случае наноразмерных пузырьков [56], разность сил, рассчитанных по обычно используемой и новой моделям сил ДЛФО, отрицательная, т.е. описывает некоторое "эффективное" притяжение, ответственное за снижение стабильности гидрофобных дисперсных систем по сравнению с негидрофобными системами.

Хотя модель изменения электростатического взаимодействия за счет изменения диэлектрической проницаемости развита для дисперсных частиц [56], она может быть распространена и на случай взаимодействия гидрофобных частиц и пузырьков в условиях микрофлотации. Этот же подход должен быть применен и к эмульсиям. Поскольку масло в воде или вода в масле также характеризуются гидрофобной поверхностью, обращенной или в дисперсионную среду, или вовнутрь капли, тут также происходит изменение свойств ДЭС и их взаимодействия. Кроме того, учитывая, что деформируемость взаимодействующих капель зависит от поверхностных сил, следует ожидать, что "гидрофобная сила", обусловленная изменением электростатических сил и сил Ван дер Вальса, может повлиять как на форму капель в области зазора между ними, так и на скорость разрыва образовавшейся тонкой пленки, т.е. на кинетику коалесценции капель.

Отметим также, что локальное снижение плотности воды означает одновременное снижение ее вязкости, что также должно выступать в роли своеобразных "гидрофобных сил". В действительности, кинетика коагуляции существенно зависит от скорости вытекания жидкости из зазора между взаимодействующими частицами, т.е. от ее вязкости [6]. Учитывая, что обычно гидродинамическое сопротивление рассчитывают с учетом объемной вязкости, его уменьшение за счет локального снижения вязкости также может быть проинтерпретировано как дополнительная составляющая "гидрофобного притяжения" [60].

Наконец, следует отметить, что предложенный в работах [55, 56] подход вносит также поправки к силам ДЛФО для гидрофильных поверхностей, возле которых должно наблюдаться не снижение, а повышение локальной диэлектрической проницаемости воды. В этом случае знак разности сил, полученных на основе объемных и локальных значений диэлектрической проницаемости, будет противоположным по знаку разности сил для гидрофобных поверхностей, т.е. будет описывать не дополнительное притяжение, а отталкивание.

Безусловно, предложенные теоретические модели не охватывают все изменения, происходящие у межфазной поверхности. Ведь одновременно с изменением диэлектрической проницаемости должны изменяться степень диссоциации электролитов, гидратация ионов и их диффузионная подвижность, адсорбция и диссоциация поверхностных групп, вязкость воды и др.

Выводы. Итак, на основании изложенного можно заключить, что упомянутые выше факторы существенно осложняют моделирование исследуемых процессов. Поэтому корректный анализ взаимодействия частиц, стабильности дисперсных систем и кинетики броуновской коагуляции возможен только при тщательном учете упомянутых выше многочисленных факторов, влияющих на межчастичное взаимодействие.

Резюме. Проаналізовані особливості взаємодії частинок та кінетика броунівської коагуляції в розбавлених та концентрованих дисперсних системах та їх залежність від характеристик дисперсного середовища, розміру та поверхневих властивостей частинок.

N.A. Mishchuk

THEORETICAL PROBLEM OF STABILITY OF BROWNIAN DISPERSE SYSTEMS

Summary

The peculiarities of particle interaction and kinetic of Brownian coagulation in diluted and concentrated disperse systems and their dependence on characteristics of dispersion medium, size and surfaces properties of particles are analyzed.

1. *Smoluchowski M.* // *Z. Phys.Chem.* – 1918.– **92.** – S. 129 – 168.
2. *Fucks N.A.*// *Z. Phys.* – 1934. – **89.** – S. 736 – 742.
3. *Дерягин Б. В., Ландау Л. Д.* // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1937. – **2,** № 5 – С. 1119 – 1152.
4. *Verwey E.J.W., Overbeek J. Th. G.* *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* – New York; Amsterdam; London; Brussels: Elsevier, 1948. – 205 p.
5. *Волощук В.М., Седунов Ю.С.,* Процессы коагуляции в дисперсных системах.– Л.: Гидрометеиздат, 1975. –320 с.
6. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. –М.: Наука, 1985. – 399 с.
7. *Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R.* *Colloidal Dispersions.* – New York: Cambridge University Press, 1989. – 544 p.
8. *Israelashvili J.N.* *Intermolecular and Surface Forces.* – 2nd ed. – London: Acad. Press, 1991. – 450 p.
9. *Van der Hooven Ph.C., Lyklema J.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1992. – **42.** – P. 205 – 277.
10. *Emulsions and Emulsion Stability* /Ed. J. Sjoblom. – New York; Basel: Marcel Dekker, Inc. – 2005. – 688 p.
11. *Муллер В.М.* //Поверхностные силы в тонких пленках /Под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука,1979. – С. 30 – 38.
12. *Dukhin S.S., Mishchuk N.A., Loglio G., Liggieri L., Miller R.*// *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003.– **100/102.** – P. 47 – 81.
13. *Mishchuk N.A.* *Emulsions: Structure, Stability and Interactions* / Ed. D.Petsev. – Amsterdam; Tokyo: Elsevier. – 2004, Ch. 9. – P. 351 – 390.
14. *Мищук Н.А.*// *Коллоид. журн.* –2005. – **67.**– С. 341–350.
15. *Snoswell D., Duan J., Fornasiero D., Ralston J.* // *J. Phys.Chem., B.*– 2003. – **107.**– P. 2986 – 2994.
16. *Borwankar R.G.P., Lobo L.A., Wasan D.T.*// *Colloids Surfaces, A.* – 1992. – **69.** – P. 135 – 146.
17. *Dukhin S.S., Sjoblom J., Wasan D.T., Saether O.*// *Ibid.* – 2001. – **180.** – P. 223 – 234.
18. *Рабинович Я.И., Чураев Н.В.*// *Коллоид. журн.* – 1990. – **52.** – С. 309.

19. Горелкин В.Н., Смилга В.П. // Там же. – 1972. – **34**. – С. 685.
20. Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. // J. Pure Appl. Chem. – 2005. – **77**. – P. 1753 – 1810.
21. Lyklema J., Minor M. // Colloids and Surfaces, A. – 1998. – **140**. – P. 33 – 41.
22. Shulepov S.Ju., Dukhin S.S., Lyklema J. // J. Colloid and Interface Sci. – 1995. – **171**. – P. 340 – 350.
23. Zholkovskij E., Czarnecki J., Masliyah J. // Ibid. – 2001. – **234**. – P. 293 – 315.
24. Nikolov A.D., Wasan D.T. // Powder Technol. – 1996. – **88**. – P. 299 – 304.
25. Tadros Th. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2004. – **108/109**. – P. 227 – 258.
26. Girard N., Tadros Th.F., Bailey A.I. // Colloids and Surfaces, A. – 2000. – **161**. – P. 321 – 327.
27. Hollingsworth A.D., Saville D.A. // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – **272**. – P. 235 – 245.
28. Shilov V.N., Borkovskaja Y.B., Dukhin A.S. // Ibid. – 2004. – **277**. – С. 347 – 358.
29. Zholkovskij E.K., Masliyah J.H., Shilov V.N., Bhattacharjee S. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2007. – **134/135**. – P. 279 – 321.
30. Xu W., Nikolov A., Wasan D.T. // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – **197**. – P. 160 – 169.
31. Albers W., Overbeek J.Th.G. // Ibid. – 1959. – **14**. – P.501 – 509; P. 510 – 518.
32. Mishchuk N.A., Sanfeld A., Steinchen A. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2004. – **112**. – P. 129 – 157.
33. Verhoeckx G.J., De Bruyn P.L., Overbeek J.Th.G. // J. Colloid Interface Sci. – 1987. – **119**. – P. 409 – 421; P. 422 – 441.
34. Eriksson J.C., Ljunggren S., Kegel W.K., Lekkerker H.N.W. // Colloids and Surfaces, A. – 2001. – **183/185**. – P. 347 – 360.
35. Tadros Th., Izquierdo P., Esquena J., Solans C. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2004. – **108/109**. – P. 303 – 318.
36. Chu X., Wasan D.T. // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – **184**. – P. 268 – 278.
37. Bjerrum K. // Det. Kgl. Danske Viden. – 1926. – **7**, N 9. – P. 2.
38. Gemant A. Hydrocarbons Ions. – New York; London: Interscience, 1962. – 261 с.
39. Overbeek J. Th. G. // Discuss. Faraday Soc. – 1966. – **42**. – P. 7 – 13.
40. Morrison I.D. // Colloids and Surfaces, A. – 1993. – **71**. – P. 1 – 37.
41. Robins M.M., Watson A.D., Wilde P.J. // Current Opinion Colloids Interface Sci. – 2002. – **7**. – P. 419 – 425.
42. Ivanov I.B., Danov K.D., Kralchewski P.A. // Colloids Surfaces, A. – 1999. – **152**. – P. 161 – 182.
43. Jeelani S.A.K., Hartland S. // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – **206**. – P. 83 – 93.
44. Pugh R.J. // Adv. Colloid Interface Sci. – 1996. – **64**. – P. 67 – 142.
45. Kihira H., Ryde N., Matijevic E. // J.Chem.Soc.Faraday Trans. – 1992. – **88**, N16. – P. 2379 – 2386.
46. Tadros Th. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – **104**. – P. 191 – 226.
47. Leal-Calderon F., Mondain-Monval O., Pays K., Royer N., Bivette J. // Langmuir. – 1997. – **13**. – P. 7008 – 7011.
48. Opawale F.O., Burgess D.J. // J.Colloid Interface Sci. – 1998. – **197**. – P. 142 – 150.

49. *Israelachvili J., Pashley R.* // *Ibid.* – 1984. – **98**. – P. 500 – 514.
50. *Ducker W.A., Xu Z., Israelachvili J.* // *Langmuir.* – 1994. – **10**. – P. 3279 – 3289.
51. *Ralston J., Dukhin S.S.* // *Colloids and Surfaces, A.* –1999.– **151**. – P. 3 –14.
52. *Rukenstein E., Churaev N.V.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1991. – **147**. – P. 535 –538.
53. *Bunkin N.F., Kiseleva O.A., Lobeyev A.V., Movchan T.G., Ninham B.W., Vinogradova O.I.* // *Langmuir.* – 1997. – **13**. – P. 3024 – 3028.
54. *Ralston J., Fornasiero D., Mishchuk N.A.* // *Colloids and Surfaces, A.* –2001. – **192**. – P. 39 – 51.
55. *Mishchuk N.A.* // *Ibid.* – 2005. – **267**. – P. 139 – 152.
56. *Mishchuk N.A.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – **320**, N2. – P. 599 – 607.
57. *Doshi D.A., Watkins E.B., Israelachvili J. N., Majewski J.* // *Proceed. Nat. Acad. Sci. USA.* – 2005. – **102**. – P. 9458 – 9462.
58. *Тарасевич Ю.И.* // *Теор. и эксперим. химия.* – 2008. – **44**. – С. 1 – 23.
59. *Чураев Н.В.* *Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах.* – М.: Химия, 1990. – 272 с.
60. *Churaev N.V., Sobolev V.D., Somov A.N.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1984. – **97**. – P. 574 – 581.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 22.04.2010