

чае слабого перекрытия диффузных частей ДЭС П_{дэс}(H) обычно представляют в виде

$$P_{дэс}(H) = 32 \epsilon_0 \epsilon \left(\frac{kT}{e} \right) \gamma^2 K^2 e^{-KH}, \quad (3)$$

где ϵ_0 — электрич. постоянная (дизлектрич. проницаемость вакуума); ϵ — относительная *дизлектрическая проницаемость* среды ТЖП; e — заряд электрона; $\gamma = \text{th}(\epsilon\psi_0/4kT)$; ψ_0 — потенциал межфазной поверхности на границе с диффузной частью ДЭС; $K = 1/R_D$, $R_D = \epsilon_0 \epsilon kT / (4\pi e^2 \sum_i c_i z_i^2)^{1/2}$ — дебаевский радиус, c_i и z_i — концентрация и валентность i -го противоиона (рис. 2, б).

Непосредственный (стерический) контакт между двумя адсорбц. слоями ПАВ возникает на расстояниях порядка молекулярных размеров и приводит к т.н. стерическому отталкиванию между межфазными поверхностями, описываемому изотермой:

$$P_{ст}(H) = a \exp(-bH), \quad (4)$$

где a и b — коэффициенты ($1/b$ имеет порядок длины молекулярной корреляции).

В общем случае результирующая изотерма расклинивающего давления Π имеет дальний и ближний коагуляц. минимумы глубины Π_1 и Π_2 соответственно и коагуляц. барьер высоты P_b (рис. 2, а). При достаточно высоком электрич. потенциале ψ_0 межфазных поверхностей и низкой концентрации противоионов высота барьера P_b может значительно превышать разность давлений $\Delta P = P_\beta - P_\alpha$ в фазах α и β и образуются т.н. обычные чёрные плёнки — ТЖП с относительно большой толщиной H_f^0 (H_f^0 — меньше четверти длины видимого света; такие плёнки не отражают свет и потому в отражённом свете кажутся чёрными). При увеличении c_i или снижении ψ_0 высота барьера P_b снижается и в обычных чёрных плёнках спонтанно возникают участки т.н. ньютоновских чёрных плёнок толщиной H_f^1 , значительно меньшей H_f^0 , или происходит коалесценция текучих фаз β , т.е. прорыв ТЖП (если макс. значение $P_{ст} < \Delta P$). Представления о влиянии концентрации и валентности противоионов на устойчивость обычных чёрных плёнок к переходу в ньютоновские чёрные плёнки или к прорыву ТЖП составляют основу теории ДЛФО, разработанной впервые Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау, Э. Фервеем (E. J. W. Verwey) и Я. Овербеком (J. Th. G. Overbeek) для объяснения устойчивости гидрофобных зольей к коагуляции.

Составляющая $P_{ст}$ может являться осн. фактором устойчивости ТЖП к прорыву в случае стабилизации их адсорбц. слоями макромолекул (напр., синтетич. полимера или природными биополимерами — белками, полисахаридами). При достаточно высокой степени заполнения адсорбированными макромолекулами межфазных поверхностей для конформации макромолекул характерно наличие т.н. петель и хвостов (рис. 2, в), размеры к-рых порядка размеров макромолекулярных клубков в растворе и могут значительно превышать радиус действия молекулярных (ван-дер-ваальсовых) и электрич. сил в ТЖП. Расчёт $P_{ст}$ показывает, что профиль изотермы $P_{ст}(H)$ определяется в осн. взаимным отталкиванием «петель» и «хвостов», принадлежащих разл. адсорбц. слоям полимеров в ТЖП.

Разрушение (прорыв) ТЖП. Разрушение ТЖП (или скачкообразное утоньшение их до ньютоновских чёрных плёнок) происходит в момент достижения ими нек-рой «критич.» толщины. При безбарьерном утоньшении обычной ТЖП время её жизни t определяется скоростью вытекания среды до момента прорыва. В случае существования коагуляц. барьера t определяется в осн. высотой P_b , а не гидродинамич. факторами.

Существуют два подхода к объяснению влияния физ.-хим. факторов на устойчивость ТЖП к прорыву, основанные на разл. модельных представлениях ТЖП. Согласно первому подходу, применяемому для описания устойчивости обычных чёрных плёнок, жидкая плёнка представляется в виде непрерывной бездефектной жидкой среды, профиль к-рой в её «плоской» части возмущён термофлуктуац.

волнами разл. длины и амплитуды (рис. 1, в). Прорыв такой плёнки происходит в результате возникновения критич. термич. флуктуации её толщины, в результате чего локальное утоньшение плёнки становится столь значительным, что молекулярные силы притяжения могут приводить к необратимому утоньшению плёнки и её прорыву. Осн. допущение при этом заключается в условии выполнения неравенства $1/k \ll H$, где k — волновое число, что позволяет использовать ур-ния Навье — Стокса для одновремен. описания вязкого ламинарного течения жидкости из плёнки при её утоньшении и волнового движения приповерхностных слоёв.

В рамках второго подхода, к-рый применяется для описания прорыва ньютоновских чёрных плёнок (в т.ч. бислойных мембран), ТЖП представляют в виде существенно «дефектной» среды, пронизанной термофлуктуационно возникающими и исчезающими «дырками» разл. радиусов r . Работу их образования представляют в виде

$$W_b = -\pi r^2 \gamma + 2\pi r \chi_f, \quad (5)$$

где γ — натяжение плёнки (мембраны) — отнесённый к единице площади избыток свободной энергии системы (большого термодинамич. потенциала при постоянных темп-ре T и химических потенциалах компонентов μ_i), χ_f — линейное натяжение мембраны — отнесённый к единице длины периметра «дырки» избыток свободной энергии системы. При возникновении дефекта критич. размера происходит его неогранич. рост и прорыв ТЖП.

Термодинамическое описание ТЖП. Свойства ТЖП отличаются от свойств жидкой фазы α , и ТЖП не могут считаться фазой в точном термодинамич. смысле, поскольку они неоднородны по толщине и характеризуются значит. градиентами локальных плотностей соответствующих экстенсивных термодинамич. свойств — свободной энергии, энтропии, массы. Термодинамич. описание ТЖП основано на методе избытков Гиббса, позволяющем представить большой термодинамич. потенциал Ω системы, содержащей ТЖП, в виде суммы объёмной части Ω_V , относящейся к макроскопич. фазам, и поверхностного избытка Ω_f , отнесённого к разделяющим поверхностям в плёнке.

В общем случае ТЖП образует вместе с граничащими с ней макроскопич. фазами многокомпонентную систему с объёмом V , содержащую N_i молей каждого i -го компонента ($i=1, 2, \dots, n$; n — число компонентов в системе). В состоянии термодинамич. и механич. равновесия абс. темп-ра T и хим. потенциалы μ_i компонентов ТЖП равны во всех частях системы, а площадь A и толщина H ТЖП поддерживаются постоянными с помощью внеш. сил, к-рые уравнивают давления P_α и P_β в фазах α и β и натяжение плёнки γ . Если можно пренебречь силой тяжести, то фундам. термодинамич. ур-ние (см. *Химическая термодинамика*) для симметричной плоскопараллельной ТЖП имеет вид

$$d\Omega = -\sum_i N_i d\mu_i - SdT - P_\beta dV + \gamma dA, \quad (6)$$

где S — энтропия системы. Поверхностный избыток Ω_f из ур-ния (6) можно выделить, используя два подхода: метод мембраны нулевой толщины и метод слоя конечной толщины.

Метод мембраны нулевой толщины заключается в условной замене открытой системы, содержащей ТЖП, на энергетически эквивалентную ей систему (референтную, по Гиббсу, систему, см. *Поверхностные явления*), в к-рой ТЖП заменена на разделяющую (по Гиббсу) поверхность, т.е. поверхность, хотя и имеющую нулевую толщину, однако характеризующуюся конечными значениями поверхностных плотностей свободной энергии, энтропии и массы. Весь объём V системы при этом считается заполненным фазой β : $V = V_\beta$. Мембранный метод описания ТЖП используется в том случае, когда толщина плёнки не является экспериментально измеряемым параметром. Как и в случае свободных межфазных поверхностей, все экстенсивные параметры системы представляются в виде суммы объёмных частей, относящихся к фазе β , и по-