

В литературе существуют два подхода к изучению смачиваемости твердых тел жидкостями — контактный и иммерсионный. В представленном обзоре Ю.И.Тарасевича, пожалуй, впервые предпринята попытка объединить эти подходы, положив в основу взаимодействие смачивающей жидкости с активными центрами поверхности твердого тела. На ряде примеров Ю.И.Тарасевич продемонстрировал сопоставимость физико-химических данных по смачиваемости, полученных с применением контактного и иммерсионного методов. В статье показана перспективность избирательного смачивания для определения гидрофильности-гидрофобности поверхности твердых тел.

УДК 541.183

Ю.И.Тарасевич**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СМАЧИВАНИИ ОКСИДОВ И СИЛИКАТОВ С ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЯМИ**

Рассмотрены физико-химические основы контактного и иммерсионного смачивания твердых тел. Установлено, что для суждения о гидрофильности твердых тел на основе данных по контактному смачиванию необходимо пользоваться результатами избирательного смачивания на границе раздела твердое тело—вода—насыщенный углеводород. С использованием теории Т.Блейка и Дж.Хейнса определена взаимосвязь результатов по контактному смачиванию с химией поверхности твердых тел — концентрацией на них активных центров. Приведены расчеты по энтальпии и энтропии активации смачивания кварца в рамках этой теории. Показана эффективность применения обобщенной теории Гиббса–Гельмгольца–Юнга для оценки термодинамических характеристик поверхности ряда важных сорбентов и катализаторов.

ВВЕДЕНИЕ. Под смачиванием понимают взаимодействие двух или трех фаз с обязательным участием одной из фаз твердого тела (твердое тело—жидкость, твердое тело—жидкость—газ). Различают иммерсионное смачивание, в котором участвуют только две фазы (твердое тело—жидкость), и контактное смачивание, когда во взаимодействии участвуют три фазы: твердое тело—жидкость—газ. Интенсивность взаимодействия на границе: твердое тело—жидкость при иммерсионном смачивании определяется теплотой смачивания. Мерой смачивания при контактном смачивании обычно выступает краевой угол θ — угол между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой, чаще всего воздухом, насыщенным паром смачивающей жидкости или инертным газом.

Контактное смачивание. Различают три случая при смачивании [1, 2]: а) несмачивание поверхности твердого тела жидкостью, например,

взаимодействие капли воды с поверхностью парафина. Образующийся при этом краевой угол тупой, $\theta > 90^\circ$; б) ограниченное смачивание — краевой угол острый, $90^\circ > \theta$. В качестве примера можно привести взаимодействие капли воды с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; в) полное смачивание, при котором равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается на поверхности в виде тонкой пленки, как в случае капель олеиновой кислоты или бензола на ртути.

Твердое тело представляется в виде гладкой однородной по составу недеформируемой поверхности. Особенности процесса смачивания, связанные с ее шероховатостью, микрогетерогенностью и деформируемостью в данном обзоре рассматриваться не будут.

Существуют различные методы измерения краевого угла смачивания [3]. Важно подчеркнуть, что равновесный краевой угол может быть получен только при контакте капли жидкости с

горизонтальной твердой поверхностью. Одним из самых распространенных методов измерения θ является метод лежащей (сидящей) капли, который использовался и в наших исследованиях [4]. Современный его вариант основан на анализе формы лежащей капли. Ее профиль и, как следствие, краевой угол рассчитывается по экспериментальным данным измерения горизонтальных и вертикальных координат капли, которые затем вводятся в специальную программу, в основе которой лежит численная аппроксимация профиля капли и краевого угла с использованием уравнения Юнга–Лапласа.

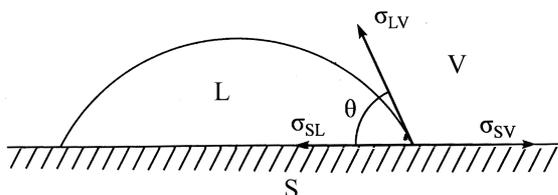


Рис. 1. Краевой угол для капли жидкости на гладкой твердой поверхности. *S* — поверхность твердого тела; *L* — смачивающая жидкость; *V* — пар смачивающей жидкости.

Схематически положение лежащей капли на горизонтальной твердой поверхности представлено на рис. 1, где σ_{SV} , σ_{SL} , σ_{LV} — свободные поверхностные энергии границ соответственно твердое тело — насыщенный пар смачивающей жидкости (*SV*), твердое тело — смачивающая жидкость (*SL*), смачивающая жидкость — насыщенный пар (*LV*).

Большинство измерений краевого угла выполнено на воздухе. В этом случае подстрочный индекс "V" заменяется на "a". Необходимо обязательно указать, как проведено измерение краевого угла: в насыщенных парах смачивающей жидкости θ_V или на воздухе θ_a . В уравнения термодинамики поверхностных явлений входит краевой угол смачивания, измеренный в насыщенных парах смачивающей жидкости. Экспериментально установлено, что в случае, когда смачивающей жидкостью выступает вода, значение θ_V примерно на 10° ниже, чем θ_a . Сравнительные данные по величинам θ_V и θ_a для воды представлены в публикациях [5, 6].

Взаимосвязь между поверхностными энергиями границ раздела трех фаз и краевым углом смачивания описывается уравнением Юнга [2]:

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta .$$

Важно подчеркнуть, что поверхностная энергия σ_{SV} указывает на равновесие твердого тела с насыщенным паром смачивающей жидкости и таким образом отличается от поверхностной энергии самого твердого тела σ_S на величину поверхностного давления π , характерного для адсорбционной пленки паров смачивающей жидкости при давлении насыщения p_S . Таким образом, поверхностная энергия σ_{SV} представляет собой сумму двух слагаемых: $\sigma_{SV} = \sigma_S + \pi$. Величина π вносит существенную поправку в значение σ_{SV} , особенно для гидрофильных систем с ограниченным смачиванием. Величины π для случая смачивания водой различных гидрофильных и гидрофобизованных кремнеземов и силикатов можно найти в ряде наших публикаций [4, 6]. Они обобщены в табл. 1.

Поверхностное давление пленки адсорбированной воды определяли по формуле:

$$\pi = -\Delta F = \frac{RT}{S} \int_0^{p_S} ad \ln p ,$$

где ΔF — изменение свободной поверхностной

Т а б л и ц а 1
Поверхностное давление пленки адсорбированной воды на гидрофильных и гидрофобных или гидрофобизованных адсорбентах

Гидрофильный адсорбент	π , мДж/м ²	Гидрофобный или гидрофобизованный адсорбент	π , мДж/м ²
Кварц	215	Тефлон	9
Гидрослода	253	Графит	21
Пальгорскит *	257	C ₆ F ₁₃ -силохром	10.6
Са-каолинит	240	ГКЖ 94М – силохром	48
Li-каолинит	187	Иодид серебра	75
γ -Al ₂ O ₃	212	Тальк, базальные грани	85
Диоксид титана	180	RNH ₃ :RNH ₂ -каолинит	110
Гематит	140	(R – октадециловый радикал)	
Силикагель	105		
Силохром	88		

* Внешняя поверхность.

энергии при контакте обезгаженной поверхности твердого тела с насыщенным паром смачивающей жидкости при давлении p_s ; a — количество молей адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента с удельной поверхностью S при давлении p .

Во избежание неточностей, связанных с капиллярной конденсацией в пористом пространстве адсорбентов, для определения π при высоких p/p_s была выполнена кубичная аппроксимация изотерм сорбции при $p/p_s = 0.8—1.0$ по экспериментальным данным при $p/p_s = 0.4—0.8$. Тем не менее для высокопористых материалов (силикагель, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающие развитой первичной мезопористостью, и силихром с развитой вторичной мезопористостью) относительная погрешность в определении π составляла 10 %, в то время как для остальных гидрофильных образцов она была ниже.

Низкие поверхности гидрофобных материалов и малые значения удельной адсорбции воды единицей их поверхности затрудняют точное измерение для них значений π . Поэтому в литературе практически нет сведений по величинам π для гидрофобных материалов, а в подавляющем числе опубликованных работ, посвященных свободной поверхностной энергии σ гидрофобных материалов, исследователи ограничиваются только расчетами по уравнениям молекулярной теории смачивания величин σ без учета поправок на поверхностное давление, хотя такие поправки могут превышать 10 % определяемой величины [2].

Приведенные в табл. 1 значения π для гидрофобных материалов являются по сути первым обобщением по поверхностному давлению пленок воды на их поверхности. Ценность этих данных несомненна, хотя некоторые из них определены с ошибкой, превышающей все те же 10 %.

В работе [6] показано, что критическое значение поверхностного давления, разделяющего гидрофильные и гидрофобные поверхности, находится при $\pi = 80—85$ мДж/м². Близкие значения π получены для пленок воды, адсорбированной на силихроме и базальных гранях кристаллов талька (табл. 1). Отнесение первого адсорбента к гидрофильным, а поверхности базальных граней кристаллов второго к гидрофобным основывается на анализе других свойств этих поверхностей, кроме значений π .

Уравнение Юнга было предложено еще в 1805 году, но его экспериментальная проверка не предпринималась до 80-х годов прошлого столетия. Она стала возможной с освоением новой техники определения поверхностных сил (см. подробнее [7]). Методом скрещенных цилиндров изучены силы взаимодействия между модифицированным катионным ПАВ изогнутыми пластинками мусковита в различных средах [8–10]. Поверхностная свободная энергия (поверхностное натяжение) σ_{LV} раствора цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ) составляла 40 мДж/м². Краевой угол смачивания θ_a на границе раздела модифицированный мусковит—раствор ЦТАБ определен в 64°. Измерения показали, что поверхностная свободная энергия σ_{SV} модифицированного мусковита на границе раздела твердое тело—пар равна 27, а на границе раздела твердое тело—жидкость — 11 мДж/м². Подстановка этих величин в уравнение Юнга

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta_a = 0.4$$

дает краевой угол смачивания 64°. Это совпадает с экспериментально определенным углом.

При смачивании поверхности реальных твердых тел краевые углы отличаются от равновесного, определяемого уравнением Юнга. В монографии [1] детально рассмотрено влияние различных особенностей твердой поверхности, в частности, ее микрорельефа, неоднородности химического состава, деформируемости, на краевой угол. Все эти факторы приводят к гистерезису смачивания, который детально проанализирован в книге [1]. Мы считаем возможным не останавливаться на этом вопросе. Отметим только, что при гистерезисе смачивания различают краевые углы натекания и оттекания или наступающие и отступающие краевые углы. Близкий к равновесному краевой угол может быть найден как арифметически среднее между углами натекания и оттекания: $\theta_0 = (\theta_{нт} + \theta_{от})/2$. Практика показала, что краевой угол натекания на гладкой однородной поверхности близок к равновесному краевому углу — $\theta_{нт} \approx \theta_0$ [1].

Нередки случаи, когда неоднородная поверхность состоит из участков двух типов, при условии, что размеры этих участков невелики. Для этого случая А.Касси [11] предложил уравнение: $\cos \theta_0 = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2$, где подстроичные индексы

ксы 1 и 2 обозначают краевые углы двух различных участков x_1 и x_2 , выраженных в долях суммарной поверхности. Нами это уравнение использовалось при анализе углов смачивания базальной и боковой поверхности частиц каолинита и талька [12].

Справочные данные по краевым углам смачивания воды на поверхности различных материалов даны в книге [2]. Хорошим дополнением к ним могут служить наши результаты по углам смачивания воды на гидрофобных и гидрофильных материалах, опубликованные в ряде статей ([4,6,13,14] и др.). Ниже приведены теоретически рассчитанные θ_V и экспериментальные θ_a углы (град) смачивания водой поверхности различных твердых тел:

Твердое тело	θ_V (θ_a)
Мусковит	2
Кварц	5
γ -Оксид алюминия	30
Гематит	38
Силикагель	22
Силохром	55
Li-каолинит	24
Тальк, базальные грани	80
Октадециламмониевый каолинит	71
Графитированная термическая сажа	72
Тефлон	98
Кварц, модифицированный полиметилгидрид-силоксаном	(97)
Стекло, модифицированное тем же реагентом	(93)
Кварц, модифицированный фторалкилсиланом	(110)
Силохром, модифицированный тем же реагентом	90

Экспериментальные значения краевого угла θ_V были определены методом сидящей капли, теоретические — рассчитаны с помощью объединенного уравнения Гиббса–Гельмгольца–Юнга.

На рис. 2 представлены схемы гидратации базальной гидрофобной и боковой гидрофильной поверхностей частиц талька, обсужденные в работе [15]. Единичные молекулы воды взаимодействуют с базальной поверхностью частиц талька с низкой теплотой $Q_a = 30.6$ кДж/моль. Это существенно ниже теплоты конденсации паров воды $Q_{\text{конд}} \approx 44$ кДж/моль, при которой как минимум четыре молекулы H_2O ассоциируют друг с другом. Важно, что вторичные молекулы H_2O

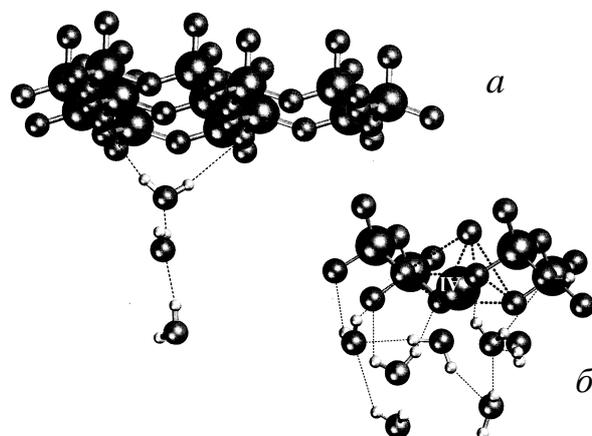


Рис. 2. Схемы гидратации базальной гидрофобной (а) и боковой гидрофильной (б) поверхностей частиц талька. Большие, средние и малые сферы — атомы Si, O и H соответственно. Сплошные серые линии — Si–O-связи кремний-кислородных тетраэдров; тонкие пунктирные — водородные связи адсорбированных молекул воды между собой и с атомами поверхности талька; жирные пунктирные (б) — усеченное октаэдрическое окружение атома Al (по данным квантово-химических расчетов Е.В.Аксененко).

не взаимодействуют с гидрофобными SiO-группами поверхности талька, а стремятся адсорбироваться на единичной молекуле воды, которая для них является более активным центром адсорбции, чем инертная поверхность базальных граней кристаллов талька. На полярной боковой поверхности частиц талька как минимум пять молекул воды в виде кластеров адсорбируются на активном Al-центре с теплотой порядка $Q_a \approx 60$ кДж/моль. Вторичные молекулы воды, формируя своеобразный второй адсорбционный слой, взаимодействуют с кластеризованными молекулами воды.

Плотность воды в кластерах вблизи гидрофильных центров поверхности несколько превышает плотность жидкой воды. Поэтому приповерхностные слои воды вблизи гидрофильной поверхности обогащены молекулами воды по сравнению с объемной плотностью жидкой воды. На это впервые в своих работах обратил внимание А.В.Думанский [40].

После обсуждения данных, представленных на рис. 2, которые можно считать своеобразным мостиком между молекулярным и химическим подходами к смачиванию поверхности твердого тела, перейдем к рассмотрению этого феномена с позиций химии поверхности смачиваемых

твердых тел. Началу такого обсуждения послужили работы [16, 17]. В их основе лежит концепция Т.Блейка и Дж.Хейнса [18], основанная на допущении, что скорость перемещения трехфазной границы (ТФГ) при смачивании полностью определяется взаимодействием воды с активными центрами поверхности твердого тела.

Ниже представлено основное уравнение теории Т.Блейка и Дж. Хейнса:

$$v = 2K\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{\gamma_{1,2}}{\Delta n k T} (\cos \theta_D - \cos \theta_0) \right],$$

где K — скорость молекулярных перемещений через единицу длины ТФГ; sh — гиперболический синус; Δn и λ — средняя поверхностная концентрация активных центров и расстояние между ними ($\lambda = \Delta n^{-1/2}$); $\gamma_{1,2}$ — поверхностное натяжение между двумя контактирующими с твердой поверхностью фазами; θ_0 и θ_D — равновесный и динамический краевые углы; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Авторы работы [18] показали, что при условии, когда $(\gamma_{1,2}/\Delta n)(\cos \theta_D - \cos \theta_0) \ll kT$, приведенное уравнение упрощается до $v = 2K\lambda(\gamma_{1,2}/\Delta n k T)(\cos \theta_D - \cos \theta_0)$. Таким образом, v есть линейная функция от $\cos \theta_D$. Наоборот, если $(\gamma_{1,2}/\Delta n)(\cos \theta_D - \cos \theta_0) \gg kT$, то $v = K\lambda \exp[(\gamma_{1,2}/\Delta n k T)(\cos \theta_D - \cos \theta_0)]$, откуда

$$\log v = \log K\lambda - \frac{\gamma_{1,2} \cos \theta_0}{2.303 \Delta n k T} + \frac{\gamma_{1,2} \cos \theta_D}{2.303 \Delta n k T}$$

и график $\log v$ от $\cos \theta_D$ должен давать прямую линию с наклоном $\gamma_{1,2}/2.303 \Delta n k T$.

Из теории абсолютных скоростей химических реакций следует, что величина K в основном уравнении может быть записана в виде:

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right),$$

где h — постоянная Планка; ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия активации смачивания.

Использование приведенных выше уравнений и полученных из эксперимента зависимостей v — $\cos \theta$ и $\log K$ — $1/T$ позволяет вычислить необходимые физико-химические величины. Они представлены в табл. 2. Заметим, что наклон прямой $d \log K/d(1/T)$ в соответствии с последним уравнением дает $(kT + \Delta H)/k$, где величина $(kT + \Delta H)$, называемая обычно экспериментальной энерги-

Т а б л и ц а 2

Расчет констант уравнения Блейка–Хейнса для пологих участков кривой $\cos \theta$ — $\lg v$ из данных по кинетике капиллярного поднятия воды в стеклянных капиллярах при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta n \cdot 10^{-18}, \text{ м}^2$	$\lambda, \text{ нм}$	$\Delta H \cdot 10^{21}, \text{ Дж/центр}$	$\Delta S \cdot 10^{23}, \text{ Дж/град-центр}$
20	0.46	1.48	90.5	-3.16
30	0.58	1.32	90.4	-0.67
40	0.47	1.45	90.2	-4.15
50	0.48	1.45	90.1	-3.06
60	0.54	1.36	90.0	-2.76

ей активации, постоянна для исследуемой системы и равна $94.6 \cdot 10^{-21}$ Дж/центр.

На рис. 3 представлена зависимость $\cos \theta$ — $\lg v$ при смачивании стекла и кварца водой по данным работ [16, 17]. Видно, что эта зависимость разделяется на два прямолинейных участка, что свидетельствует о наличии на поверхности твердых тел двух видов активных центров. Первый из них соответствует пологому участку кривой $\cos \theta$ — $\lg v$, его центры легко регидроксилируются в парах воды при малых скоростях смачивания. Второй регидроксилируется полностью только при повышенных ($>70^\circ\text{C}$) температурах. Однако при скоростях $v = 10^{-1}$ — 1 мм/с также начинает происходить регидроксилирование.

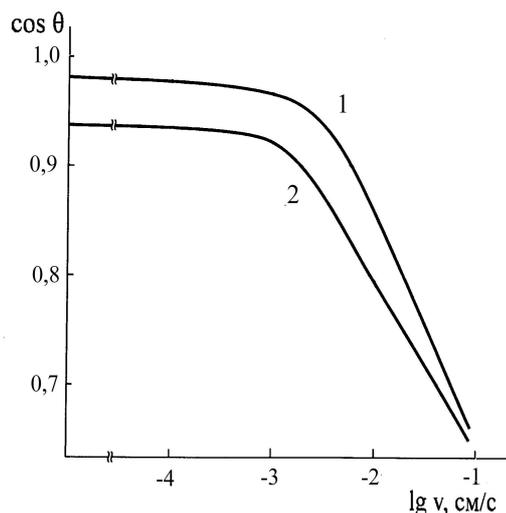


Рис. 3. Зависимость $\cos \theta$ — $\lg v$ при смачивании стекла (1) и кварца (2) водой.

Рассчитанная концентрация активных адсорбционных центров для "сухой" (то есть находящейся в равновесии с парами воды) поверхности сорбента дает значение $\Delta n = (1.4-1.7) \cdot 10^{14}$ центров/см². Это находится в хорошем согласии с литературными данными [19, 20]. Величина Δn (табл. 2) для пологих участков кривой, представленной на рис. 3 ($\Delta n = (0.37-0.58) \cdot 10^{18}$ центров/м²), по-видимому, соответствует концентрации ОН-групп на поверхности стекла, прошедшего высокотемпературную обработку.

Энтальпия активации смачивания ($\Delta H = 90 \cdot 10^{-21}$ Дж/центр) в пересчете на моль составляет в среднем $5.4 \cdot 10^4$ Дж/моль. Это существенно выше энтальпии испарения воды $\Delta H = 4.48 \cdot 10^4$ Дж/моль = 44.8 кДж/моль [3]. Величина ΔS активации смачивания имеет отрицательный знак (табл. 2), что свидетельствует о дополнительном упорядочении молекул воды на поверхности стекла (кварца) в процессе смачивания.

Таким образом, процесс смачивания представляет собой переход от упорядоченного состояния воды под влиянием активных центров при $p/p_S \approx 1.0$ к новому состоянию, характерному для капиллярно-конденсированной влаги с изменением термодинамических характеристик смачивания. Перестройка структуры и дополнительное упорядочение элементов поверхностной пленки воды обусловлено, по нашему мнению, более полной гидратацией активных центров поверхности за счет ослабления их связей с матрицей.

Детальное изучение динамического поведения капли воды на гидрофобной поверхности стало возможным с применением сканирующего электронного микроскопа. Первые важные результаты по динамике изменения формы капли на гидрофобной поверхности графита, начиная со времени 2 мс, приведены в работе [21].

Иммерсионное смачивание. Изменение поверхностной энтальпии при смачивании ΔH приближенно равно изменению поверхностной полной энергии ΔU твердого тела при его переходе из вакуума в смачивающую жидкость: $\Delta H = U_{SL} - U_S$, где U_S и U_{SL} — поверхностные полные энергии твердого тела в вакууме и на границе с жидкостью. Поскольку

$$U_S = \sigma_S - T \frac{d\sigma_S}{dT}, \quad U_{SL} = \sigma_{SL} - T \frac{d\sigma_{SL}}{dT},$$

то

$$U_S = \sigma_S - \sigma_{SL} - T \frac{d(\sigma_S - \sigma_{SL})}{dT},$$

где σ_S и σ_{SL} — поверхностные свободные энергии в вакууме и на границе со смачивающей жидкостью.

После несложных преобразований (подробнее см. [6]) получаем:

$$\Delta H - H_{LV} = \pi - T \frac{d\Delta\sigma}{dT} + T \frac{d\sigma_{LV}}{dT},$$

где $\Delta\sigma = \sigma_S - \sigma_{SL}$, $d\sigma_{LV}/dT$ — термический коэффициент поверхностной свободной энергии смачивающей жидкости. В этом уравнении ΔH и π — измеряемые в эксперименте величины; H_{LV} и $d(\sigma_{LV})/dT$ — справочные данные для смачивающей жидкости. Неизвестным остается лишь энтропийный член $Td(\Delta\sigma)/dT$. Его можно определить из следующего уравнения [6]:

$$T \frac{d\sigma}{dT} = -q - L + (2\sigma_{LV} + \pi) - T \frac{d\sigma_{LV}}{dT},$$

где q — суммарная интегральная теплота смачивания твердого тела; L — теплота конденсации смачивающей жидкости; σ_{LV} — ее поверхностное натяжение (поверхностная энергия); $Td(\sigma_{LV})/dT$ — энтропийная составляющая полной энергии образования единицы поверхности смачивающей жидкости. Для воды $Td(\sigma_{LV})/dT = 293(-0.1541) = -45.15$ мДж/м².

Результаты расчета энтропийного члена с использованием приведенного выше уравнения обобщены на рис. 4. Его анализ показывает, что для сорбентов с гидрофобной (RNH₃, RNH₂ — каолинит) или гидрофобно-гидрофильной поверхностью (силохром) энтропийный член полной поверхностной энергии твердого тела $U_S = H_S = (\sigma_S - Td\sigma_S/dT)$ по своей величине мало отличается от нуля. Оцененные значения полной поверхностной энергии гидрофильных и гидрофобных сорбентов в табл. 3 сопоставлены с литературными данными для оксида магния [22], алмаза, карбида, кремния и некоторых карбидов тугоплавких металлов [23].

При продолжении зависимости $Td\sigma/dT$ (q) (рис. 4) она переходит в область положительных значений $Td\sigma/dT$, что не согласуется со следующими характеристиками графита: $\sigma_S = 127$ мДж/м², $H_S = 155$ мДж/м², $\sigma_S/H_S = 0.82$ [24] и рассчитанным по этим данным энтропийным членом

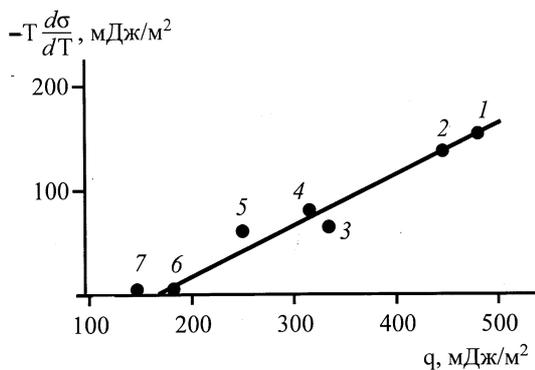


Рис. 4. Зависимость от теплоты смачивания q энтропийных членов $T(d\sigma/dT)$ для: 1 – мусковита; 2 – кварца; 3 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – диоксида титана; 5 – силикагеля; 6 – октадециламмониевого каолинита; 7 – силохрома.

$Td\sigma/dT = -28$ мДж/м². Причины несогласования следует искать в тех приближениях, которые были допущены при выводе последнего уравнения, и требуют отдельного обсуждения. Здесь же отметим, что для гидрофильных и гидрофильно-гидрофобных сорбентов отношение $\sigma_S/H_S = 0.75 - 0.84$, что близко к рекомендуемой С.Брунауэром величине 0.9 [22]. Что касается алмаза и высокотемпературных карбидов тугоплавких металлов, то различия между σ_S и H_S для них ста-

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики исследованных сорбентов и материалов сравнения

Сорбент	σ	$-T(d\sigma/dT)$	H_S	σ/H_S
		мДж/м ²		
Мусковит	480	158.6	638.6	0.75
Кварц	450	142	592	0.76
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	350	50	400	0.88
TiO ₂	341	66.6	407.6	0.84
Силикагель	260	62	322	0.81
Силохром	190	3.5	193.5	0.98
Октадециламмониевый каолинит	220	1.5	221.5	0.98
Оксид магния	1000	—	1090	0.92
Алмаз	9100	—	9304	0.98
Карбид кремния	5350	—	5450	0.98
Карбид ванадия	4400	—	4490	0.98
Карбид ниобия	4380	—	4460	0.98

новятся минимальными. На это в свое время и указывал известный специалист в области высокотемпературных тугоплавких металлов Б.Ормонт [23].

Нами, начиная с работы [12], последовательно развивается подход, связывающий суммарную интегральную теплоту смачивания твердого тела q с контактными углом смачивания θ_V и поверхностным давлением пленки смачивающей жидкости π . В основе этого подхода лежит объединенное уравнение Гиббса–Гельмгольца–Юнга, позволяющее не поддающийся ни расчету, ни измерению термодинамический коэффициент поверхностной свободной энергии $d\sigma/dT$ заменить измеряемыми в специальных экспериментах термическими коэффициентами контактного угла смачивания $d\theta_V/dT$ и поверхностного давления $d\pi/dT$, которые входят в основное уравнение:

$$q = \pi - T \frac{d\pi}{dT} + U_{LV} \cos \theta_V + T \sigma_{LV} \sin \theta_V \left(\frac{d\theta_V}{dT} \right),$$

где U_{LV} — полная поверхностная энергия смачивающей жидкости на границе раздела с ее паром, в случае воды $U_{LV} = 116.7$ мДж/м² при 20 °С; σ_{LV} — поверхностное натяжение смачивающей жидкости (для воды $\sigma_{LV} = 72.5$ мДж/м² при 20 °С); θ_V — контактный угол смачивания, измеренный в насыщенных парах смачивающей жидкости.

Определенные в специальных экспериментах величины $d\theta_V/dT$ и $d\pi/dT$ приведены в публикациях [5, 6, 12, 13]. Важно, что на зависимостях $d\theta_V/dT(\theta_V)$ и $d\pi/dT(\pi)$ термические коэффициенты, проходя через нуль при $\theta_V = 75^\circ$ и $\pi = 85$ мДж/м², в дальнейшем меняют знак, становясь отрицательными ($d\theta_V/dT$) и положительными ($d\pi/dT$). Следовательно, можно считать, что эти значения являются критериальными, разделяющими гидрофильные и гидрофобные поверхности.

Дополняя развиваемый приведенный выше и в цитированных публикациях подход, были обоснованы и предложены корреляционные графики между $(\sigma_S - \sigma_{SL})$ и q и между σ_S и q для различных дисперсных материалов, что позволило найти значения $\sigma_S - \sigma_{SL}$ и σ_S для аморфных или плохо окристаллизованных практически важных сорбентов и катализаторов силикагеля, силохрома и γ -оксида алюминия [25].

В основе второго направления при определении поверхностной свободной энергии твердых тел σ_{SL} лежит теория С.Ван Осса и других [26].

Величина σ_{SL} в теории рассматривается как сумма следующих составляющих: Лифшица–Ван-дер-Ваальса (σ^{LW}), электроноакцепторной или кислотной (σ^+) и электронодонорной или основной (σ^-). Исходное уравнение имеет вид:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2[(\sigma_S^{LV} \cdot \sigma_L^{LV})^{1/2} + (\sigma_S^+ \cdot \sigma_L^-)^{1/2} + (\sigma_S^- \cdot \sigma_L^+)^{1/2}],$$

здесь подстрочные индексы S и L относятся соответственно к твердой и жидкой фазам.

Для получения данных о трех составляющих поверхностной свободной энергии проводятся исследования с несколькими, как минимум тремя, жидкостями, которые проявляют выраженную склонность к одному из трех типов взаимодействия. Чаще всего для этого используются гептан, бензол и вода. В табл. 4 представлены взятые из публикаций [27, 28] термодинамические характеристики указанных жидкостей. Видно, что результаты взаимодействия гептана, бензола и воды с поверхностью твердых тел могут быть использованы для определения соответственно составляющих Лифшица–Ван-дер-Ваальса, электронодонорной и электроноакцепторной составляющих поверхностной свободной энергии.

Польские ученые [29] для определения σ_{SL} использовали другие жидкости — диодометан, α -бромонафталин, воду, формамид, глицерин.

Для соотнесения калориметрических данных с основным уравнением Ван Осса энтальпии смачивания необходимо заменить свободными энергиями смачивания с применением коэффициента f . В качестве переходного коэффициента f французские исследователи [27, 28, 30] предлагали значение $f=0.45$. В наших работах [6] было однозна-

чно доказано, что соотношение между $\sigma_S - \sigma_{SL}$ и $q = H_S - H_{SL}$ связано коэффициентом $f = 2/3 = 0.67$.

Убыль изобарно-изотермического потенциала при смачивании численно равна работе смачивания: $A_{cm} = -\Delta G_{cm}$. Таким образом, $A_{cm} - \sigma_S - \sigma_{SL} = fq$. После подстановки A_{cm} в первую часть уравнения Ван Осса получаем выражение для составляющей Лифшица–Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_S^{LW} = \frac{A_{cm} + \sigma_L}{2(\sigma_L^{LW})^{1/2}}.$$

Далее, подставляя в основное уравнение полученную величину σ_S и последовательно работу смачивания бензолом и водой, получаем два уравнения с двумя неизвестными, что позволяет решить их относительно σ_S^- и σ_S^+ . Суммарная величина поверхностной энергии твердого тела находится с использованием геометрического среднего для σ_S^+ и σ_S^- :

$$\sigma_S = \sigma_S^{LW} + 2(\sigma_S^+ \cdot \sigma_S^-)^{1/2}.$$

В работах [28,30] французские исследователи в уравнение Ван Осса вместо поверхностных свободных энергий подставляли поверхностные энтальпии, что вполне допустимо, учитывая пропорциональность между величинами ΔG и ΔH . Однако в этом случае для перевода конечного значения H_S в σ_S переходный коэффициент будет иной, чем $f=0.67$, и может иметь значение, рекомендуемое С.Брунауэром — $f=0.9$.

Таким образом, неоднозначность в определении σ_S твердых тел с помощью этого метода прежде всего связана с произвольной оценкой коэффициента f . Использование в теории Ван Осса и др. [26] правила аддитивности также нельзя отнести к достоинствам метода.

В качестве еще одного замечания следует отметить, что французские исследователи в подавляющем большинстве случаев не фиксировали температуру предварительного вакуумирования исследуемых образцов. Это заставляет нас осторожно относиться к теплотам смачивания водой адсорбентов с "мягким" гидроксильным покровом поверхности — оксидов алюминия α - и γ - Al_2O_3 , полученных в работах [28, 30]. Тем не менее ав-

Т а б л и ц а 4

Составляющие поверхностной свободной энергии и поверхностной энтальпии чистых жидкостей при 25 °С *

Жидкость	σ_L	σ^{LW}	σ^+	σ^-	H_L	H^{LW}	H^+	H^-
Гептан	19.6	19.6	0	0	48.9	48.9	0	0
Бензол	27.8	27.8	0	1.9	66.7	66.7	0	4.56
Вода	71.5	21.5	25	25	118	35	41.5	41.5

* Размерность всех величин — мДж/м².

Т а б л и ц а 5

Теплоты смачивания, поверхностная энтальпия и ее компоненты (в мДж/м²) некоторых сорбентов по данным работ [28, 30]

Сорбент	$S(N^2)$, м ² /г	q , мДж/м ²			H_S^{LW}	H_S^+	H_S^-	H_S^0
		Гептан	Бензол	Вода				
Кварц С 800	5.2	104	157	383	119	199	218	535
Кремнезем кабосил	207	85	—	170	91	124	5.7	144
Графитированная термическая сажа (графон)	82	120	114	29	146	—	—	146
Иллит (гидрослюдя) (Венгрия)	127	103	151	364	118	89	324	458
Каолинит осадочный (Шарант, Франция)	20	104	176	422	115	192	331.5	619.5

торы довольно правдоподобно оценили свойства поверхности некоторых дисперсных оксидов и силикатов.

В табл. 5 приведены полученные в работах [28, 30] теплоты смачивания гидрослюдя и каолинита, подвергнутого предварительному вакуумированию при умеренных температурах (250 °С) и кремнеземов кварца и кабосила, относящихся к сорбентам с "жестким" гидроксильным покровом. На основе этих результатов, пользуясь методом, описанным в статье [26], были рассчитаны поверхностные энтальпии сорбентов (табл. 5). Их анализ показывает, что поверхностная энтальпия кварца и графона хорошо совпадает с нашими данными [6]. Величина H_S^0 для гидрослюдя (иллита), приведенная в работе [28] и табл. 5, занижена по сравнению со значением $H_S = 480 \cdot 0.9 = 535$ мДж/м², рассчитанным на основе прямого экспериментального определения поверхностной свободной энергии слюды методом расклевывания ($\sigma_s = 480$ мДж/м²).

Более детальная сравнительная оценка данных по теплотам смачивания водой q и энергиям σ_s и H_S слоистых силикатов и кремнеземов, полученных нами и в работах [26, 28, 30], приведена в монографии [6].

При обсуждении гидрофильности силикагеля многие исследователи, в том числе и мы, применяли определенную в работе [31] теплоту смачивания водой аморфного кремнезема с $S = 350$ м²/г, подвергнутого предварительному вакуумированию при 100 °С, $q = 210$ мДж/м². Известный специалист в области поверхностных явлений Дж.Бикерман [32] использует другое значение $q = 261$ мДж/м² на основании данных работы [33] для силикагеля фирмы Linde с $S = 328$

м²/г, подвергнутого предварительному вакуумированию при 300 °С.

Наш опыт изучения адсорбционных свойств аморфных кремнеземов показывает, что температура вакуумирования, равная 100 °С при обычном времени вакуумирования 6—8 ч, не обеспечивает полное удаление адсорбированной воды с их поверхности. С другой стороны, методом дейтерообмена с масс-спектрометрической индикацией было установлено, что при трехсотградусной термовакуумной обработке аморфных кремнеземов уже имеет место дегидроксилирование их поверхности, что проявляется в уменьшении концентрации гидроксильных групп с 4.9 ОН/нм² у исходного образца до 3.6 ОН/нм² для дегидроксилированного при 300 °С [34]. В нашей лаборатории при исследовании теплоты смачивания был взят мезопористый силикагель-60 для колонной хроматографии фирмы Merck (Германия) с удельной поверхностью, измеренной по низкотемпературной адсорбции азота, $S = 288$ м²/г и средним радиусом пор $r = 6$ нм [35]. Теплота смачивания образца водой после его термовакуумной обработки при 150 °С составила 240 мДж/м². Эта величина намного лучше согласуется с поверхностным давлением пленки адсорбированной на силикагеле воды π и контактным углом смачивания θ_v [6].

Аэросил, судя по методу его получения (гидролиз SiCl₄ в водородном пламени), должен иметь более низкую концентрацию поверхностных гидроксильных групп по сравнению с силикагелем, которой синтезируется в водной среде. Однако А.В.Киселев и его сотрудники [34,36] настойчиво пропагандировали идею о том, что концентрация ОН-групп на поверхности аморфных крем-

независимо от метода их получения и величины удельной поверхности есть величина постоянная, равная 8.0—8.5 мкмоль/м² (4.8—5.1 ОН/нм²). Для доказательства своей правоты авторы подвергали аэросил длительному кипячению или вообще гидротермальной обработке. При этом, конечно, концентрация ОН-групп на поверхности сорбента возрастала, но первичные свойства аэросила терялись. В наших работах [37, 38], пожалуй, впервые сделан вывод о том, что аэросил по свойствам существенно отличается от силикагеля, характеризуется меньшей концентрацией поверхностных гидроксильных групп и, как следствие, меньшей гидрофильностью ($c = 5.0—6.0$ мкмоль/м², $q = 170$ мДж/м²).

Из табл. 3 следует, что в зависимости от типа твердого тела соотношение между σ и H_S может меняться в значительных пределах от 0.75 до 0.98. Однако мы на данном этапе исследований, до детального обсуждения графика $Td\sigma/dT(q)$, склонны отдать предпочтение соотношению C . Брунауэра — $\sigma_s/H_S = 0.9$.

В конце этого раздела мы представляем итоговую таблицу, в которую сведены наиболее представительные данные по теплотам смачивания водой различных адсорбентов (табл. 6). Приведенные в ней теплоты могут использоваться в качестве справочных.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ. В наших работах (см. монографию [6]) показано, что первые производные величин θ_V и π по температуре проходят через нуль при $\theta_V = 75^\circ$ и $\pi = 85$ мДж/м², становясь отрицательными ($d\theta_V/dT$) и положительными ($d\pi/dT$). Был сделан однозначный вывод: эти критические значения термических коэффициентов, проходя через нуль, делят поверхности твердых тел на гидрофильные и гидрофобные.

Возникает вопрос, насколько интегральные характеристики теплоты смачивания и краевого угла смачивания водой чувствительны к состоянию поверхности твердого тела. Что касается интегральной теплоты смачивания, то этот вопрос был решен еще в 1975 году с выходом монографии [39], в которой было убедительно показано, что критерием гидрофильности-гидрофобности твердых тел может служить соотношение Q/A , где Q — суммарная интегральная теплота смачивания твердого тела водой, A — количество прочно связанной твердым телом воды с выделением теплового эффекта при смачива-

Т а б л и ц а 6

Теплоты смачивания различных адсорбентов водой

Адсорбент	S , м ² /г	T , °С	q , мДж/м ²
Кварц	3.2	150	430
Силикагель	288	150	240
Аэросил (силохром)	86	150	170
γ -Al ₂ O ₃	240	100	335
α -Al ₂ O ₃	13.4	100	400
TiO ₂ (рутил)	114	100	320
α -Fe ₂ O ₃ (гематит)	10	25	280
Каолинит совершенный	12	120	460
Графит	28	400	48
Графитированная сажа	33	300	39

П р и м е ч а н и е. S — удельная поверхность адсорбента; T — температура его предварительного вакуумирования.

нии. Это простое соотношение было впервые предложено основоположником коллоидной химии в Украине А.В.Думанским [40]. Значение $Q/A = 900—1000$ калорий на моль связанной воды считают условной границей между гидрофильными и гидрофобными материалами.

Для материалов ненабухающих и не содержащих в своей структуре микропор, для суждения о гидрофильности поверхности можно непосредственно использовать величины удельной теплоты смачивания водой, то есть интегральные характеристики твердого тела по смачиваемости, отнесенные к единице его поверхности. Твердые тела (сорбенты), которые характеризуются удельной теплотой смачивания более высокой, чем $U_{LV} = 118$ мДж/м² — полная поверхностная энергия воды на ее границе с паром (кварц, каолинит, слюда, гидрослюда и другие), относятся к гидрофильным материалам, сорбенты с теплотой $q < 118$ мДж/м², наоборот, — к гидрофобным (графит, графитированная термическая сажа). Встает вопрос, можно ли равновесный краевой угол смачивания водой θ_V применять для характеристики гидрофильности поверхности твердых тел.

Часто используемое объяснение случаев смачивания-несмачивания заключается в следующем [1]: величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жид-

кости к твердому телу и сил взаимного притяжения между молекулами самой жидкости; если первые силы больше вторых, наблюдается смачивание ($90^\circ > \theta > 0^\circ$), если наоборот — несмачивание ($180^\circ > \theta > 90^\circ$). Взаимодействие поверхности твердого тела с парами жидкости в рассмотрении не входит. Известно, однако, что теплота адсорбции из газовой фазы, характеризующая интенсивность взаимодействия сорбата с поверхностью твердого тела, для полярных тел и полярных жидкостей представляет значительную величину, соизмеримую с теплотой смачивания [39]. Толщина адсорбционной пленки, например, воды на кварце может достигать для атмосферы насыщенных паров значений 10 нм [6], то есть пленка является полимолекулярной.

Одновременное наличие на поверхности твердого тела сосуществующих адсорбционной пленки и капельной жидкости определяет величину и свойства краевого угла. Как же соотносятся между собой межфазная адсорбционная пленка и жидкий адсорбат? Сохраняет ли межфазная адсорбционная пленка свою структуру и образует ли она поверхность раздела с объемной жидкостью? Не исключено, что свойства пленки могут монотонно изменяться при переходе от поверхности твердого тела к жидкости. Теоретические рассуждения [2] показывают, однако, что на границе раздела фаз между адсорбционной пленкой и капельной жидкостью на трехфазной границе имеется определенное напряжение, которое проявляется в некоторых случаях в виде круглого гребня. Во всяком случае, энергетические затраты на реализацию такого взаимодействия несомненны, и этот вопрос, как указывается в работе [2], еще не изучен.

Свойства трехфазной границы на поверхности твердых тел определяются адгезионным натяжением, то есть разностью $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$. Поэтому чувствительность метода краевых углов для определения смачиваемости—несмачиваемости твердой поверхности понижена. Действительно, известный специалист в области классической физикохимии коллоидов А.Б.Таубман [41] показал, что при оценке величины θ на границе твердое тело—вода—воздух различия между поверхностями различной природы не проявляются достаточно резко, так что величины θ практически для всех минеральных тел (включая и гидрофобные минеральные тела — графит,

сульфиды металлов) лежат в интервале от 0 до 80° . Исключение представляет только абсолютно гидрофобный парафин, для которого $\theta = 105^\circ$.

Для использования краевых углов с целью суждения о смачиваемости—несмачиваемости А.Б.Таубман предложил применять избирательное смачивание на границе раздела: твердое тело—вода—октан. В этих условиях конкуренции двух жидкостей особенно резко проявляется природа твердой поверхности по ее смачиваемости данной жидкостью в присутствии другой. В приведенной табл. 7 все твердые тела строго разделяются на две группы: гидрофильные, лучше смачиваемые водой, чем октаном, и гидрофобные олеофильные, которые преимущественно смачиваются углеводородами, в данном случае октаном.

Т а б л и ц а 7

Краевые углы смачивания на различных границах

Твердое тело	Граница, угл. град	
	Твердое тело— вода—воздух	Твердое тело— вода—октан
Кварц	0	0
Кальцит	0	20
Пирит	30	135
Графит	60	125
Тальк	70	130
Сера	80	145
Парафин	105	105

Сопоставление значений углов смачивания различных твердых тел со значением теплот смачивания показывает, что корреляция между ними отсутствует. Это впервые подметила Е.В.Грибанова [42]. Если угол смачивания является критерием интенсивности взаимодействия жидкости с твердым телом, то чем больше это взаимодействие, тем лучше смачивание и меньше значение краевого угла. Это значит, что для твердых тел с большими теплотами смачивания углы смачивания должны быть меньше и наоборот. Однако для γ - и α - Al_2O_3 теплота смачивания водой сопоставима с таковой для кварца (табл. 6), а угол смачивания этих Al-оксидов водой составляет $\sim 30^\circ$, в то время как для кварца $\theta = 5^\circ$.

Все сказанное ранее позволяет утверждать, что данные по углам смачивания в системе твер-

дое тело—вода—водяной пар (воздух) нельзя использовать для характеристики гидрофильности материалов. Наш вывод состоит в том, что более правильно для оценки гидрофильности твердых тел пользоваться краевыми углами при избирательном смачивании: твердое тело—вода—насыщенный углеводород.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто фізико-хімічні основи контактного та імерсійного змочування твердих тіл. Встановлено, що для судження про гідрофільність твердих тіл за даними контактного змочування необхідно застосовувати результати вибіркового змочування на межі розділу тверде тіло—вода—насичений вуглеводень. Із застосуванням теорії Т.Блейка і Дж.Хейнса визначено взаємозв'язок результатів по контактному змочуванню з хімією поверхні твердих тіл — концентрацією на них активних центрів. Наведено результати обчислень ентальпії і ентропії активації змочування кварцу в рамках цієї теорії. Показано ефективність застосування узагальненої теорії Гіббса–Гельмгольца–Юнга для оцінки термодинамічних характеристик поверхні ряду важливих сорбентів і каталізаторів.

SUMMARY. Physicochemical backgrounds of contact and immersion wetting of solid surfaces are considered. It is shown that the interpretation of solid surface hydrophilicity from the viewpoint of the contact wetting data should be based on the results obtained from the selective wetting on the solid—water—saturated hydrocarbon interface. Using the theory developed by T.D.Blake and J.M.Haynes, the interrelation is revealed between the results obtained from the contact wetting and the solid surface chemistry data on the concentration of active centres thereon. The calculations of enthalpy and entropy of quartz wetting activation in the framework of this theory are given. The efficiency of the application of the generalised Gibbs–Helmholtz–Young theory is shown as applied to the estimation of thermodynamic characteristics of some practically important sorbents and catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сумм Б.А., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
2. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. -New York: Wiley, 1997.
3. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. -Санкт-Петербург: Химия, 1994.
4. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Коллоид. журн. -2002. -**64**, № 3. -С. 409—412.
5. Whalen J.W., Lai K.Y. // J. Colloid. Interface Sci. -1977. -№ 3. -P. 483—489.

6. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.
7. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -2006. -**42**, № 3. -С.133—149.
8. Pashley R.M., Israelachvili J.N. // Colloids and Surfaces. -1981. -**2**, № 1. -P. 169—187.
9. Israelachvili J.N. // Adv. Colloid Interface Sci. -1982. -**16**, № 1. -P. 31—47.
10. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. -New York: Academ. Press, 1985.
11. Cassie A.B. // Disc. Faraday Soc. -1948. -**3**, № 1. -P. 14—16.
12. Тарасевич Ю.И. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 9. -С. 2452—2459.
13. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -1993. -**29**, № 2. -С. 100—115.
14. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2007. -**43**, № 2. -С. 75—80.
15. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Коллоид. журн. -2014. -**76**, № 4. -С. 526—532.
16. Грибанова Е.В. // Там же. -1983. -**45**, № 3. -С. 422—429.
17. Шуткевич В.В., Грибанова Е.В., Тихомолова К.П. // Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы. -М.: ЦНИИ Электроники, 1987. -№ 7.
18. Blake T.D., Haynes J.M. // J. Colloid Interface Sci. -1969. -**30**, № 3. -P. 422—423.
19. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
20. The surface properties of silicas / Ed. By A.P. Legard. -New York:Wiley, 1998.
21. Pittoni P.G., Lin Shi-Yow // IV Intern. Conf. Colloid Chem. and physicochem. mechanics. -Moscow, 30.06–05.07.2013. -Book Abstr. -Moscow, Russia, 2013. -P. 118—121.
22. Brunauer S. // Pure and Appl. Chem. -1965. -**10**, № 4. -P. 293—307.
23. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. -М.: Высш. шк., 1973.
24. Abrahamson J. // Carbon. -1973. -**11**, № 4. -P. 337—362.
25. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 11. -С. 42—49.
26. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. // Langmuir. -**4**, № 4. -P. 884—891.
27. Medout-Marere V., Malandrini H., Zougrana T. et al. // J. Petroleum Sci. Eng. -1998. -**20**, № 3–4. -P. 223—231.
28. Douillard J.-M., Medout-Marere V. // Acid-Base Interactions/ Ed. by K.L.Mittal. -Utrecht: VSP, 2000. -Vol. 2. -P. 317—347.
29. Chibowski E., Holysz L. // Annales Univ. M. Curie-Sklodowska. -Lublin. -1999/2000. -**54/55**. -P. 117—131.
30. Douillard J.-M., Salles F., Henry M. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**305**, № 2. -P. 352—360.
31. Цеттлмайер А., Нарайан К. // Межфазовая граница газ—твердое тело / Под ред. Э.Флада. -М.: Мир, 1970. -С. 129—149.
32. Bikerman J.J. Surface Chemistry. Theory and Applications. - New York: Academ. Press, 1958.
33. Bartell F.E., Suggitt R.M. // J. Phys. Chem. -1954. -**58**, № 1. -P. 36—40.

-
34. Zhuravlev L.T. // *Langmuir*. -1987. -**3**, № 3. -Р. 316—318.
35. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. // *Коллоид. журн.* -2004. -**66**, № 1. -С. 88—94.
36. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. -М.: Наука, 1972.
37. Тарасевич Ю.И. // *Укр. хим. журн.* -1985. -**51**, № 2. -С. 133—141.
38. Тарасевич Ю.И., Смирнова В.А., Монахова Л.И. // *Коллоид. журн.* -1978. -**40**, № 6. -С. 1214—1216.
39. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
40. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
41. Таубман А.Б. // *Краткая химическая энциклопедия*. -В 5 т. -М.: Изд-во Советск. энциклопедия, 1965. -Т. 4. -С. 922—923.
42. Грибанова Е.В. Дис. ... докт. хим. наук. -Санкт-Петербург, 1991.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского, Киев

Поступила 03.07.2014