

CIENKIE CIEKŁE CZARNE FILMY

THIN LIQUID BLACK FILMS

Maria Paluch

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e- mail: paluch@chemia.uj.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Rodzaje cienkich ciekłych filmów swobodnych
2. Oddziaływania w zwykłych czarnych filmach swobodnych
3. Cienkie ciekłe czarne filmy Newtona

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Maria Paluch, em. prof. zw. w Uniwersytecie Jagiellońskim, Wydział Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii (szczegółowe dane: *Wiadomości Chemiczne*, 2015, **69**, (7-8), 542).

ABSTRACT

The purpose of his paper is to show the development of investigations on thin liquid films in particular black films: common and Newton black films. The special attention was drawn to structure and forces acting in thin liquid black films. The thickness and stability of common black films can be described by DLVO theory. This theory cannot predict the short – range repulsive force appears in Newton black films. It is probably caused by the unique properties of water molecule in this films.

Keywords: thin liquid films, common black films, Newton black films

Słowa kluczowe: cienkie ciekłe filmy, zwykłe czarne filmy, czarne filmy Newtona

WPROWADZENIE

W przyrodzie żywej i martwej występuje bardzo wiele różnych granic międzyfazowych. Ogólnie można je podzielić na granice faz ciało stałe|ciało stałe, ciało stałe|ciecz, ciało stałe|gaz, ciecz|ciecz i ciecz|gaz. Na granicach tych faz mogą powstawać mono lub poliwarstwy wytworzone z różnych substancji. Mamy wówczas do czynienia z filmami adsorpcyjnymi na subfazie (podkładce) lub filmami swobodnymi pomiędzy tymi samymi fazami. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania cienkimi filmami swobodnymi. Wynika to stąd, że właściwości takich układów koloidalnych jak piany, emulsje i suspensje są uzależnione od cienkich warstw cieczy pomiędzy pęcherzykami gazu, kropelkami cieczy oraz cząstkami ciała stałego. Cienkie filmy swobodne decydują więc o trwałości pian, stabilizacji emulsji, koagulacji suspensji oraz odgrywają ważną rolę w procesie flotacji i detergencji.

Zainteresowanie naukowe cienkimi filmami jest związane również z faktem, że wiele właściwości filmów jest określane przez te same siły, które rządzą trwałością koloidów liofobowych. Badając więc różne właściwości cienkich filmów, można wyznaczyć te siły. Szczególnie przydatne do tych celów są właściwości cienkich filmów swobodnych tzw. „free films” lub „soap films” a więc warstewek cieczy w fazie gazowej. Wiąże się to z tym, że są one układem o prostej dobrze zdefiniowanej geometrii. Mogą więc służyć jako model do badania sił dyspersyjnych dalekiego zasięgu w makroskopowych układach. Bezpośrednie wyznaczenie sił dyspersyjnych jest trudne, obarczone dużymi błędami eksperymentalnymi i tylko w niektórych laboratoriach na świecie uzyskano pozytywne i wiarygodne dane na ten temat.

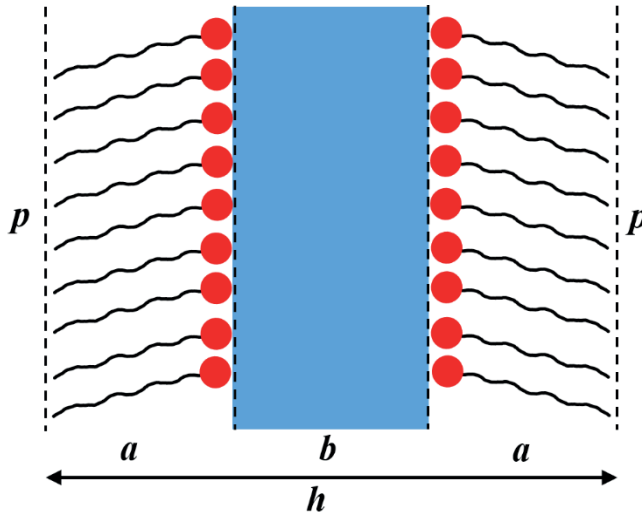
1. RODZJE CIENKICH CIEKŁYCH FILMÓW SWOBODNYCH

Cienkimi filmami swobodnymi, a głównie bańkami mydlanymi interesowano się od dawna. Przykładowo można wspomnieć prace Hooke'a [1], Newtona [2], Gibbsa [3], Perrina [4], Lawrence'a [5], Boy'a [6] i Marangoniego [7]. W późniejszych latach intensywne badania prowadzone były w takich ośrodkach naukowych jak Moskwa (B.V. Deriagin) [8–20], Los Angeles (K.J. Mysels) [21–35], Utrecht (J.Th.G. Overbeek) [36–50] i Sofia (A. Scheludko) [51–81]. Przeprowadzone w tych ośrodkach badania dotyczyły właściwości cienkich filmów swobodnych a więc równowagowej grubości filmu, elastyczności, pękania, przewodnictwa elektrycznego, zmniejszania grubości, rozpraszania światła padającego na film, struktury filmu oraz kątów styku pomiędzy filmem a wnętrzem roztworu z którego film został wytworzony.

Badania nad powstawaniem, właściwościami i strukturą cienkich ciekłych filmów swobodnych są kontynuowane do chwili obecnej [81–86].

Cienki film swobodny jest warstewką roztworu związku powierzchniowo czynnego w gazie (np. powietrzu). Warstewka ta otoczona jest z dwóch stron warstwami

zaadsorbowanych cząsteczek surfaktantu (Rys. 1) i są one jednym z zasadniczych czynników stabilizujących film.



Rysunek 1. Schemat budowy cienkiego czarnego filmu, a – warstwa zewnętrzna zaadsorbowanego surfaktantu, b – warstwa wewnętrzna – faza wodna, p – powietrze, h – grubość filmu ($h = 2a + b$)

Figure 1. Schematic diagram of thin liquid black film, a – surfactant layer, b – water phase, p – air, h – film thickness ($h = 2a + b$)

Bezpośrednio po utworzeniu film jest gruby. Jego grubość jest większa od 100 nm, jest to tak zwany zwykły kolorowy film (ang. *common color film*, CCF). Proces zmiany grubości filmu związany z ociekaniem wody w nieobecności parowania prowadzi do powstawania czarnych filmów (ang. *black films*). Istnieją dwa rodzaje czarnych filmów. Tak zwane „pierwsze” czarne filmy to błonki o grubości ok. 10 do 50 nm oraz „drugie” czarne filmy ok. 5 nm. Ich powstawanie zależy od stężenia elektrolitu w roztworze surfaktantu tworzącego film oraz temperatury [26]. Pierwsze czarne filmy (ang. *first black films*), zgodnie z nomenklaturą przyjętą przez Komisję IUPAC [87], noszą obecnie nazwę zwykłych (zwykajnych, prostych) czarnych filmów (ang. *common black films*, CCF), zaś drugie czarne filmy (ang. *second black films*) – czarnych filmów Newtona (ang. *Newton black films*, NBF). Tak cienkie warstewki cieczy są bardzo stabilne i mogą trwać nie pękając przez kilka dni. Stąd wynika ich zasadnicze znaczenie dla trwałości pian i emulsji. Nazwa „*black films*” pochodzi od wartości natężenia światła uzyskiwanego przy wyznaczaniu grubości filmu. Światło padające na film jest odbijane od dwóch płaszczyzn filmu. Jedno odbicie zachodzi na powierzchni powietrze|roztwór, a drugie na powierzchni roztwór|powietrze. Odbite wiązki świetlne interferują ze sobą. Przy odbiciu wiązki świetlnej na granicy powietrze|roztwór następuje zmiana fazy, co zwiększa różnicę dróg optycznych o $\frac{1}{2} \lambda$. Dalsza różnica drogi optycznej wynika z dwukrotnego przejścia wiązki w filmie. Przy odbiciu wiązki na granicy roztwór|powietrze nie następuje

skok fazy. Wynika to z zasad odbicia od dwóch jakościowo różnych środowisk [88]. Jeżeli na przykład grubość filmu jest $\frac{1}{4} \lambda$, to dwie wiązki są dokładnie w fazie przy normalnym odbiciu ($\frac{1}{2}$ długości fali przejścia przez film + $\frac{1}{2} \lambda$ na skutek skoku fazy przy odbiciu od granicy powietrze|roztwór). Przy tej grubości filmu wystąpi więc maksimum natężenia światła odbitego. Z tych samych przyczyn grubość filmu równa $\frac{1}{2} \lambda$ daje minimum natężenia. Podobnie jest przy grubości filmu bliskiej zeru. Ten prawie kompletny brak odbicia światła od filmu bardzo cienkiego powoduje, że filmy takie są koloru szarego lub czarnego. Stąd też pochodzi termin „black film” dla bardzo cienkich filmów. Cienkie czarne filmy CBF i NBF występują w stanach termodynamicznie metastabilnych z czasami życia, które zależą od właściwości filmu i warunków w jakich występują.

2. ODDZIAŁYWANIA W ZWYKŁYCH CZARNYCH FILMACH SWOBODNYCH (CBF)

Trwałość filmu, zależy od tzw. ciśnienia rozdzielającego Π , czyli nadmiarowego ciśnienia występującego w ciekłym filmie w odniesieniu do ciśnienia dużej masy cieczy, spowodowanego przez oddziaływania pomiędzy powierzchniami filmu. Wielkością dogodną do określenia sił oddziaływania w filmie jest swobodna energia oddziaływania $\Delta F(h)$ przypadająca na jednostkę powierzchni filmu. Jest ona definiowana następująco [89]:

$$\Delta F(h) = -\int_{\infty}^h \Pi(h) dh \quad (1)$$

Gdzie $\Pi(h)$ jest zależnością ciśnienia rozdzielającego od grubości filmu.

Z równania (1) wynika, że parametrem opisującym stan ciekłego filmu jest ciśnienie rozdzielające Π , które jest miarą zmian energii swobodnej układu ze zmianą grubości filmu.

Informacji o wartości swobodnej energii oddziaływania $\Delta F(h)$ dla filmów równowagowych dostarczają pomiary kątów kontaktu filmu z wnętrzem roztworu z tzw. granicą Plateau [26, 33, 90–104]:

$$\Delta F(h) = 2\sigma(\cos\theta - 1) \quad (2)$$

σ – jest napięciem powierzchniowym roztworu z którego film został wytworzony, a θ jest kątem kontaktu. W filmie równowagowym ciśnienie rozdzielające jest równe co do wartości i przeciwne co do znaku ciśnieniu hydrostatycznemu Π_h , co można wyrazić jako:

$$\Pi + \Pi_h = 0 \quad (3)$$

W literaturze znajduje się wiele prac poświęconym różnym składowym ciśnieniu rozdzielającego Π . Nastąpiło to po stwierdzeniu przez Deriagina i Titijewską [10] faktu, że siły, które rządzą trwałością koloidów hydrofobowych, występują również w cienkich filmach. Od tego czasu cienkie filmy swobodne posłużyły jako układ modelowy do badania tych sił. Są to siły oddziaływań dalekiego zasięgu. W literaturze rozważane są trzy główne rodzaje tych sił, a mianowicie:

- siły elektrostatyczne (Π_E) powodujące odpychanie tak samo naładowanych powierzchni filmu, gdy dyfuzyjne części ich elektrostatycznych warstw podwójnych zaczynają na siebie zachodzić, w czasie zmniejszania grubości filmu.
- oddziaływania Londona – van der Waalsa (Π_W)
- siły odpychania (Π_S), niezbyt jeszcze dobrze zdefiniowane, związane z właściwościami warstewek adsorpcyjnych substancji powierzchniowo czynnej stabilizujących film i warstw solwatacyjnych. Włączając te składowe Π do równania (3) otrzymuje się dla warunku równowagi:

$$\Pi_E + \Pi_W + \Pi_S + \Pi_h = 0 \quad (4)$$

Ilościowa analiza Π_E i Π_W została dokonana przez Deriagina i Landaua [105] oraz Verweya i Overbeeka [106] w tzw. klasycznej teorii DLVO trwałości koloidów liofobowych. Składowa elektrostatyczna Π_E związana z odpychaniem elektrycznych warstw podwójnych wzrasta, kiedy chmury jonowe występujące przy warstwach zjonizowanego surfaktantu (powierzchnie filmu) zaczynają na siebie zachodzić. Wyrażenie na siłę oddziaływania w takim układzie jest skomplikowane [106]. Dla przypadku słabego oddziaływania można używać równania przybliżonego o następującej analitycznej postaci [106]:

$$\Pi_E = 64nkT\gamma^2 e^{(-\kappa h)} \quad (5)$$

Gdzie n jest ilością przeciwnionów (jonów obecnych w częściach rozmytych elektrycznych warstw podwójnych wnętrza filmu) w 1 cm^3 wnętrza roztworu, $\gamma = \tanh \frac{ze\Psi_0}{4kT}$, z jest wartościowością przeciwnionu, e – ładunkiem elementarnym, Ψ_0 – potencjałem powierzchniowym, $\kappa = \sqrt{((8\pi z^2 e^2 n)/\epsilon kT)}$, ϵ – stałą dielektryczną, k – stałą Boltzmana, T – temperaturą, h – grubością filmu. Wyrażenie to zostało wyprowadzone w oparciu o takie założenia jak jednolitość składu filmu i niezmiennosc stałej dielektrycznej i jest ono słuszne kiedy $\kappa h \gg 1$. Ponadto założono, że cienki film zachowuje się jak układ o stałym potencjale Ψ_0 . Tymczasem jest ogólnie wiadomo, że oddziaływania w układach koloidalnych z naładowanymi granicami faz mogą być również rozpatrywane przy stałej gęstości ładunku powierzchniowego [107]. Dla takich samych oddziaływujących warstw podwójnych jak to ma miejsce w filmie, wyliczona energia oddziaływania może być różna dla tych dwóch założeń. Należy jednak zaznaczyć, że ani założenie stałego potencjału powierzchniowego, ani założenie stałego ładunku nie jest w pełni słuszne, a to głównie z powodu obecności

warstw Sterna i niepewności co do tego, który potencjał należy brać pod uwagę przy oddziaływaniach elektrycznych warstw podwójnych w układach koloidalnych.

Składowa energii Π_w pochodzi od sił van der Waalsa, występujących w filmie swobodnym. Istnieją dwie metody obliczania oddziaływań van der Waalsa w układach dyspersyjnych. Klasyczne podejście Hamakera jest metodą zasadniczo mikroskopową. Oddziaływanie między dwoma makroskopowymi ciałami jest uzyskane przez sumowanie par oddziaływań pomiędzy pojedynczymi atomami lub drobinami. Energia potencjalna przyciągania przy tym podejściu V_A jest więc iloczynem dwóch funkcji:

$$V_A = -f(A)H(G) \quad (6)$$

$f(A)$ jest pewną funkcją stałych Hamakera części składowych układu, a $H(G)$ jest określone przez geometrię układu. Dla cienkiego filmu swobodnego homogenicznego:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi h} \quad (7)$$

W równaniu tym A jest stałą Hamakera wyrażoną wzorem:

$$A = \pi^2 \rho^2 \lambda \quad (8)$$

W którym ρ jest ilością cząsteczek zawartych w 1 cm^3 , λ stałą oddziaływania pomiędzy dwiema cząsteczkami daną zależnością Londona [108], która jest związana ze energią swobodną oddziaływań (U) pomiędzy dwiema cząsteczkami znajdującymi się w odległości r wyrażeniem $U = -\lambda / r^6$. Ponadto w równaniu (7) h jest grubością filmu. Równanie to jest wyrażeniem na energię oddziaływania van der Waalsa dla układu dwóch półnieskończonych równoległych płaszczyzn znajdujących się w odległościach nie uwzględniających opóźnienia fali Londona. Efekty opóźnienia występują dopiero na odległościach ok. 100 nm i powyżej, a więc poza zakresem grubości czarnych filmów swobodnych.

Oprócz teorii mikroskopowej sił dyspersyjnych istnieje tzw. teoria makroskopowa. Twórcami tej teorii są Casimir [109] i Lifshitz [110]. W podejściu makroskopowym siła oddziaływania pomiędzy dwiema półprzestrzeniami jest wyznaczana bezpośrednio z oddziaływania elektromagnetycznego pomiędzy fluktuującymi polami w dwóch ciałach; w końcowym wyrażeniu pojawiają się tylko makroskopowe właściwości środowiska. Wyrażenie na energię oddziaływania w teorii makroskopowej jest bardzo skomplikowane, a ponadto wymaga znajomości pełnych optycznych własności badanych materiałów. Z tego względu wydawało się, że teoria makroskopowa nie będzie mogła być zastosowana do rzeczywistych układów dyspersyjnych nawet takich jak cienkie filmy swobodne, które spośród układów dyspersyjnych mają dobrze zdefiniowaną geometrię. Dopiero Ninham i Parsegian [111–115] wykazali, że jest możliwe wyliczenie przy użyciu teorii Lifshitza, stałej

Hamakera a właściwie funkcji Hamakera. Zależność na energię oddziaływania dla filmu swobodnego o trójwarstwowej strukturze takiej jak przedstawia to rys. 1 jest skomplikowane i nie będzie podawane w tym artykule.

3. CIENKIE CIEKŁE CZARNE FILMY NEWTONA (CBF)

Jak wykazały badania, teoria DLVO ma zastosowanie do określania oddziaływań tylko w CBF, a więc w filmach o grubości od 10–100 nm. Filmy Newtona (NBF) mają grubość mniejszą niż 5 nm. W filmie Newtona należy się spodziewać dwóch rodzajów efektów, a mianowicie występowania cząsteczek wody w bardzo cienkiej warstwie pomiędzy granicami międzyfazowymi oraz ich oddziaływania z ładunkami elektrycznymi obecnymi na granicach międzyfazowych. Przyjmuje się, że w filmach wytworzonych z roztworów wodnych jonowych surfaktantów występuje silna siła odpychająca pomiędzy warstwami surfaktantu wchodzącymi w skład filmu. Siła ta często nazywana jest „siłą hydratacji” [116]. Ma ona znaczącą rolę w utrzymywaniu trwałości filmu. Badania struktury i właściwości filmów Newtona oparte zarówno na pracach eksperymentalnych [117–120] jak i symulacjach dynamiki molekularnej [121–126] wskazują na orientację dipoli wody do jonowych grup granicy międzyfazowej. Preferencyjna orientacja dipoli wody oraz ich przestrzenne ograniczenie powodują anomalie dielektryczne [86, 127–129] ,niszczenie usieciowania wiązań wodorowych, zmianę dynamicznego zachowania a więc wolniejsze ruchy reorientacyjne i translacyjne [130–131]. Wszystko to wywiera również wpływ na elektryczną strukturę filmu (potencjał elektrostatyczny). Używając spektroskopii FTIR stwierdzono [131–132] pewne spektralne zmiany, mianowicie, kiedy grubość warstwy wody jest mniejsza niż 4 nm ma to wpływ na pasmo rozciągające grupy OH. Podobne zachowanie było widoczne dla filmów NBF w spektroskopii IR [133], i dla warstewek liposomów w spektroskopii Ramana [134]. Tematyka cienkich filmów swobodnych i oddziaływań w nich występujących oraz oddziaływań międzycząsteczkowych oprócz oryginalnych prac poruszana jest również w monografiach oraz podręcznikach akademickich. I tak na przykład w języku angielskim w [135–136], w języku polskim w [137–140]. Do chwili obecnej, biorąc pod uwagę zarówno badania eksperymentalne jak i teoretyczne, nie ma jednoznacznej odpowiedzi jaka jest struktura filmów Newtona (NBF). Pociąga to za sobą konieczność prowadzenia dalszych badań.

UWAGI KOŃCOWE

W tym krótkim przeglądzie literaturowym zasygnalizowany został w skrócie obecny stan wiedzy dotyczący czarnych ciekłych filmów swobodnych tzw. common black films (CBF) i Newton black films (NBF) ich występowania w przyrodzie, budowy i oddziaływań w nich występujących. Filmy te mogą być wykorzystane jako

model do badania sił dyspersyjnych w makroskopowych układach. Ponadto jest rzeczą znaną, że to właśnie czarne filmy wchodzi w skład budowy piany i decydują o jej trwałości. Znaczenie pian jest obecnie duże i, w dobie silnego wykorzystywania związków powierzchniowo czynnych, wiąże się między innymi ściśle z ochroną środowiska naturalnego. Poznanie warunków powstawania i gaszenia pian odgrywa szczególną rolę: przy likwidacji pian na ściekach przemysłowych utrudniających przepływ i hamujących dostęp tlenu do powierzchni swobodnej, przy wytwarzaniu pian o wysokiej trwałości (stosowanych np. w pożarnictwie), w przemyśle chemicznym we wszystkich tych przypadkach gdzie stosowane są układy ciecz|gaz, przy poznaniu i wyjaśnieniu procesu wzbogacania minerałów metodą flotacji, itp. Nic więc dziwnego, biorąc powyższe pod uwagę, że właściwości cienkich ciekłych czarnych filmów swobodnych, budzą zainteresowanie zarówno z punktu widzenia naukowego jak i praktycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Hooke, J. Phys. Chem., 1969, **64**, 1178.
- [2] J. Newton, *Optics*, Book II, Part I, Exp. 17, Dover Publ. New York 1952.
- [3] J.W. Gibbs, *Collected Works*, Yale Univ. Press, New Haven 1948, s. 311.
- [4] J. Perrin, Ann. Phys., 1918, **10**, 165.
- [5] A.S.C. Lawrence, *Soap Films*, Bell, London 1929, s. 60.
- [6] C.V. Boy, *Soap Bubbles and the Forces which mould them*, New York 1890.
- [7] C. Marangoni, Ann. Phys. 1871, **143**, 337.
- [8] B.V. Deriagin, M.M. Kussakow, Acta Physicochim. URSS, 1939, **10**, 25.
- [9] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, Dokt. AN SSSR, 1953, **89**, 1041.
- [10] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, Disc. Faraday Soc., 1954, **18**, 27.
- [11] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, *Proc. II-nd Intern. Congr. Surf. Act.*, Butterworth, London, 1957, Vol. I, s. 211.
- [12] B.V. Deriagin, G. Martynow, J.W. Gutop, Koll. Żur., 1965, **27**, 357.
- [13] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, Koll. Żur., 1960, **22**, 398.
- [14] G.A. Martynow, B.V. Deriagin, Koll. Żur., 1962, **24**, 480.
- [15] B.V. Deriagin, J. Coll. Sci., 1964, **19**, 113.
- [16] B.V. Deriagin, *Issledowanije w oblasti powierchnostnych sił*, Izd. Akad. Nauk, SSSR, Moskwa 1961, s. 11.
- [17] B.V. Deriagin, J.W. Gutop, Koll. Żur., 1965, **27**, 674.
- [18] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, W.K. Wyborowa, Koll. Żur., 1960, **22**, 407.
- [19] B.V. Deriagin, J.W. Gutop, Koll. Żur., 1968, **30**, 13.
- [20] B.V. Deriagin, *VI-th Conference "Chemistry of Interfaces"* 1978.
- [21] K.J. Mysels, K. Shinoda, S.P. Frankel, *Soap Films, Studies of their Thining and Bibliography*, Pergamon Press, New York 1959.
- [22] S.P. Frankel, K.J. Mysels, J. Phys. Chem., 1962, **66**, 190.
- [23] K.J. Mysels, M.C. Cox, J. Coll. Sci., 1962, **17**, 136.
- [24] J. Lyklema, P.C. Scholten, K.J. Mysels, J. Phys. Chem., 1965, **69**, 116.
- [25] K.J. Mysels, H.P. Huisman, R.J. Razouk, J. Phys. Chem., 1966, **70**, 1339.
- [26] M.N. Jones, K.J. Mysels, P.C. Scholten, Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 1336.

- [27] K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3441.
- [28] W.R. McEntee, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3018.
- [29] S. Frankel, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3028.
- [30] K.J. Mysels, M.N. Jones, *Discus. Faraday Soc.*, 1966, **42**, 42.
- [31] J. Lyklema, K.J. Mysels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2539.
- [32] K.J. Mysels, B.R. Vijayendran, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1692.
- [33] M.P. Huisman, J.K. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 489.
- [34] K.J. Mysels, J.W. Muchanan, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **37**, 23.
- [35] G. Frens, K.J. Mysels, B.R. Vijayendran, *Spec. Disc. Faraday Soc.*, 1970, **1**, 12.
- [36] J.Th.G. Overbeek, *Colloid Science*, H.R. Kruyt (Red.), Elsevier Publ. Com., Amsterdam-Houston-New York-London 1952, Vol. 1, s. 245.
- [37] J.Th.G. Overbeek, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1178.
- [38] E.M. Duyvis, J.Th.G. Overbeek, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amstredam, Series B, 1962, **65**, No. 1, 26.
- [39] J.Th.G. Overbeek, Proc. IVth Intern. Congr. Surf. Act. Subst., Brussels, Vol. II, str.19, Gordon and Breach Science Publ., London, New York, Paris 1967.
- [40] H.M. Princen, J.Th.G. Overbeek, G.S. Mason, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1967, **24**, 125.
- [41] A. Vrij, J.Th.G. Overbeek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 304.
- [42] J.Th.G. Overbeek, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam 1961, **70**, No. 3, 42.
- [43] F.Th. Hesselink, Aaaa. A. Vrij, J.Th.G. Overbeek, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 2094.
- [44] J.Th.G. Overbeek, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1977, **58**, 408.
- [45] A. Vrij, *Disc. Faraday Soc.*, 1966, **42**, 23.
- [46] J. Laucassen, M. van den Tempel, A. Vrij, F.Th. Hesselink, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam 1970, **73**, No. 2, 109.
- [47] A.J. de Feijter, W.G.M. Agterof, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **37**, 39.
- [48] W.A.B. Donners, J.B. Rijnbout, A. Vrij, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1977, **61**, 249.
- [49] W.A.B. Donners, J.B. Rijnbout, A. Vrij, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1977, **61**, 535.
- [50] J.M.H. Kremer, W.G.M. Agterof, P.H. Wiersema, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1977, **62**, 396.
- [51] A. Scheludko, R. Polikarpowa, *Ann. Univ. Sofia (Chimie)*, 1954|1955, **49**, 15.
- [52] A. Scheludko, G. Dessimiroff, K. Nikoloft, *Ann. Univ. Sofia (Chimie)*, 1954|1955, **49**, 127.
- [53] A. Scheludko, *Kolloid. Žur.*, 1957, **155**, 39.
- [54] A. Scheludko, *DAN SSSR*, 1958, **123**, 1074.
- [55] A. Scheludko, D. Exerowa, *Izw. Khim. Inst. B.A.N.*, 1959, **7**, 105.
- [56] A. Scheludko, D. Exerowa, *Kolloid Žur.*, 1959, **165**, 148.
- [57] A. Scheludko, D. Exerowa, *Ann. Univ. Sofia*, 1959|1960, **54**, 205.
- [58] A. Scheludko, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wet.*, 1962, **B65**, 76.
- [59] A. Scheludko, D. Exerowa, D. Platikanow, *Koloid. Žur.* 1963, **25**, 606.
- [60] D. Exerowa, A. Scheludko, *Izw. Inst. Fizikochim. B.A.N.*, 1964, **4**, 175.
- [61] D. Exerowa, I.B. Ivanov, A. Scheludko, *Research In Surface Forces, National of Bureau of Standarts of USA*, Washinton 1966, s. 144.
- [62] A. Scheludko, D. Platikanow, E. Manev, *Disc. Faraday Soc.*, 1965, **40**, 253.
- [63] D. Platikanow, N. Rangelova, A. Scheludko, *Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie*, 1965|1966, **60**, 293.
- [64] D. Exerowa, M. Bulewa, *Izw. Inst. Fizikochim. B.A.N.* 1967, **6**, 99.
- [65] A. Scheludko, *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1967, **1**, 391.
- [66] A. Scheludko, *Ann. Univ. Sofia Fac. Chimie*, 1967|1968, **62**, 47.
- [67] D. Platikanow, N. Rangelova, *Dokladi B.A.N.*, 1968, **21**, 913.
- [68] A. Scheludko, E. Manev, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 1123.

- [69] R. Rangelova, D. Platikanow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1969|1970, **64**, 207.
- [70] D. Exerowa, D. Ivanov, Dokladi B.A.N., 1970, **23**, 547.
- [71] D. Eterowa, D. Platikanow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1970|1971, **65**, 237.
- [72] E. Manev, A. Scheludko, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1971|1972, **66**, 303.
- [73] D. Platikanow, N. Rangelova, *Surface Forces in Thin Films and Disperse Systems*, Nauka, Moscow 1972, s. 227.
- [74] A. Scheludko, *Advances in Colloid Chemistry*, Nauka, Moscow 1973, s. 51.
- [75] M. Nadyakow, M. Sidorowa, D. Platikanow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1973|1974, **68**, 199.
- [76] B.P. Radoev, D.S. Dimitrow, I.B. Ivanov, Colloid and Polymer Sci., 1974, **252**, 50.
- [77] E. Manev, A. Scheludko, D. Exerowa, Colloid and Polymer Sci., 1974, **252**, 586.
- [78] M.P. Sidorowa, M. Nadyalkow, D. Platikanow, *Surfact Phenomena in Liquids*, Leningrad University Press, Leningrad 1975, s. 52.
- [79] D. Exerowa, I. Panew, Ch. Christow, *Proc. Int. Conf. Colloid. Surface Sci.*, Vol. I, Akademiai Kiado, Budapest 1975, s. 575.
- [80] D.S. Dimitrow, B.P. Radoew, Dokladi B.A.N., 1976, **29**, 1791.
- [81] E.D. Manev, Ch.S. Vassilieff, I.B. Ivanov, Colloid and Polymer Sci., 1976, **254**, 99.
- [82] O. Belorgey, J.J. Benattar, Phys. Rev. Letters, 1991, **66**, 313.
- [83] B.W. Ninham, Adv. Coll. Inter. Sci., 1999, **83**, 1.
- [84] S.S. Jang, W.A. Goddard, J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, 7992.
- [85] W. Yang, R. Wu, B. Kong, X. Zhang, X. Yang, J. Phys. Chem. B., 2009, **113**, 8332.
- [86] M. Chen, X. Lu, X. Liu, Q. Hou, Y. Zhu, H. Zhou, J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 21913.
- [87] D.M. Everelt, Pure Appl. Chem., 1972, **31**, 581.
- [88] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London, Paris, New York, Los Angeles 1959.
- [89] H.M. Princen, S.G. Mason, J. Coll. Inter. Sci., 1965, **29**, 156.
- [90] A.J. Rusanow, Kolloid. Žur. [USSR], 1966, **28**, 445.
- [91] A.J. Rusanow, Kolloid.Žur. [USSR], 1967, **29**, 113.
- [92] A.J. Rusanow, *Research in Surface Forces*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1971, s. 111.
- [93] L.S. Grigorov, I.B. Ivanov, T. Kolarov, T.D. Krumova, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1972|1973, **67**, 273.
- [94] B.V. Toshev, I.B. Ivanov, Colloid and Polymer Sci., 1975, **153**, 558.
- [95] J.A. de Feijter, J.B. Rijnbout, A. Vrij, J.Coll. Inter. Sci., 1978, **64**, 258.
- [96] H.M. Princen, J. Phys. Chem., 1968, **72**, 3342.
- [97] A. Scheludko, B.P. Radoew, T. Kolarow, Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, 2213.
- [98] D.A. Haydn, J.L. Taylor, Nature, 1968, **217**, 73.
- [99] H.J. Clint, J.S. Clunie, J.F. Goodman, J.R. Tate, Nature, 1969, **223**, 291.
- [100] A. Prins, J. Coll. Inter. Sci., 1969, **29**, 177.
- [101] D. Platikanow, M. Nadyalkow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1969|1970, **64**, 353.
- [102] S. Frankel, H.M. Princen, J. Phys. Chem., 1970, **74**, 2580.
- [103] J.S. Clunie, J.M. Corkill, J.F. Goodman, B.T. Ingram, Spec. Disc. Faraday Soc., 1970, **1**, 30.
- [104] H.M. Princen, S. Frenkel, J. Coll. Inter. Sci., 1971, **35**, 386.
- [105] B.V. Deriagin, L. Landau, Acta Physicochim USSrR, 1941, **14**, 633.
- [106] E.J. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam 1948.
- [107] G.M. Bell, G.C. Peterson, J. Coll. Inter. Sci., 1972, **41**, 542.
- [108] F. London, Trans. Faraday Soc., 1937, **33**, 8.
- [109] H.B.G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 1948, **73**, 360.
- [110] E.M. Lifshitz, J. Expl. Theor. Phys. [USSR], 1955, **29**, 94.
- [111] B.W. Ninham, A.W. Parsegian, J. Chem. Phys., 1970, **52**, 4578.

- [112] B.W. Ninham, A.W. Parsegian, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 3398.
- [113] B.W. Ninham, A.W. Parsegian, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1971, **37**, 332.
- [114] A.W. Parsegian, G.M. Weiss, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1972, **40**, 35.
- [115] G.M. Weiss, J.E. Kiefer, A.W. Parsegian, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1973, **45**, 615.
- [116] E. Ruckenstein, M. Manciu, *Langmuir*, 2002, **18**, 2727.
- [117] S. Leikin, V.A. Parsegian, D.C. Rau, R.P. Rand, *Ann. Rev. Phys.*, 1993, **44**, 369.
- [118] O. Belorgey, J. Benattar, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 313.
- [119] L. Evers, E. Nijman, G. Frens, *Colloids Surf. A*, 1999, **149**, 521.
- [120] C. Berger, B. Desbat, H. Kellay, J.M. Turllet, D. Blaudez, *Langmuir*, 2003, **19**, 1.
- [121] F. Bresne, J. Faraudo, *Langmuir*, 2004, **20**, 5127.
- [122] S.S. Jang, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7992.
- [123] F. Bresme, J. Faraudo, *Mol. Simul.*, 2006, **32**, 1103.
- [124] F. Bresme, E. Atacho, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 10351.
- [125] F. Bresme, E. Chacon, H. Martinez, P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 214701.
- [126] P. Tarazona, H. Martinem, E. Chacon, F. Bresne, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, 2012, **85**, 85, 402.
- [127] J. Freudo, F. Bresme, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 230102.
- [128] S. Senapati, A. Chandra, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 5106.
- [129] B. Bagchi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3197.
- [130] M. Chen, X. Lu, X. Liu, Q. Hou, Y. Zhu, H. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 19183.
- [131] C. Boissiere, J.B. Brubach, A. Mermet, G.de Marzi, C. Bourgaux, E. Prouzet, P. Roy, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1032.
- [132] J.B. Brubach, E. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, D. Lairez, M. Kraff P. Roy, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 430.
- [133] J. Umera, M. Matsumoto, T. Kawai, T. Tekenaka, *Can. J. Chem.*, 1985.
- [134] M. Lafleur, M. Pigeon, M. Pezolet, J.P. Caille, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1522.
- [135] J.N. Israelchvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto 1985.
- [136] K.L. Mittal, P. Kumor, *Emulsions, Foams, and Thin Films*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 2000.
- [137] A. Scheludko, *Chemia Koloidów*, WNT, Warszawa 1968.
- [138] H. Sonntag, *Koloidy*, PWN, Warszawa 1982.
- [139] E.T. Dutkiewicz, *Fizykochemia Powierzchni*, WNT, Warszawa 1998.
- [140] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, Tom 2, PWN, Warszawa 2005.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 marca 2017

