

ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

6617
WOLFRAM ERVIN

NEDVESEDÉS
ÉS FOLYADÉKADHÉZIÓ

02



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

WOLFRAM ERVIN

NEDVESEDÉS
ÉS FOLYADÉKADHÉZIÓ

(ÚJ VÁLASZOK RÉGI KÉRDÉSEKRE)

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1982. SZEPTEMBER 14.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982.
évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és
levelező tagok székfoglalói – önálló kötetben – látnak
napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982.
számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 3513 0

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1983, Wolfram Ervin
Printed in Hungary

A KAPILLÁRFIZIKÁTÓL A KOLLOIDIKÁIG

Szilárd/folyadék határfelületeken lejátszódó jelenségek tanulmányozása a korszerű kolloidtudomány egyik fő diszciplináris feladata. Az alapjelenség magának a szilárd/folyadék határfelületnek a spontán kialakulása a két – kémiaiilag inert – makroszkopikus fázis érintkezésekor, amelyet *nedvesedésnek*, illetve *nedvesítésnek* nevezünk attól függően, hogy a szilárd vagy a folyadékfázisra nézve tekintjük a változást.

Noha meglepőnek tűnik, de könnyen belátható, hogy voltaképpen ennek a jelenségnek a tanulmányozásából indult ki a természettudományos kutatásnak az az egyik fő ága, amely a kolloidika kialakulásához vezetett. Ez az ág ui. a *kapillárfizikából* ered, aminek tárgya a – különösen görbült – folyadékfelszín tulajdonságainak a leírása. Az előzményt a 18. sz. közepén *Segner János András*, pozsonyi születésű orvos, fizikus és matematikus szolgáltatta a folyadékok felületi feszültsége fogalmának bevezetésével [1]. A 19. sz. első éveiben *Th. Young* felállította a róla elnevezett összefüggést a *kontaktszög* (illetve ennek koszinusza) és az érintkező fázispárok felületi feszültségei között [2], *Laplace* pedig bevezette a görbült folyadékfelszínekkel kapcsolatos nyomásugrás, a *kapilláris nyomás* fogalmát, és meg is adta ennek a

felületi feszültséggel, valamint a felület főgörbületeivel való kapcsolatát [3].

Laplace, majd később *Poisson* [4] világos képet alkottak a kapilláris jelenségeknek a molekuláris (kohéziós, illetve adhéziós) erőkkel való összefüggéséről, akkor természetesen még más nevezéktant használva. Annak a fizikai képnek az alapján, hogy a nedvesedési jelenségeket, így az egyik legismertebbet, a kapilláris emelkedést is a folyadékfázison belül, illetve a folyadék és a határoló másik kondenzált (általában szilárd, de esetleg folyadék) fázis részecskéi közötti kölcsönös vonzóerők viszonya szabja meg, egyszerűen lehetett értelmezni sok jelenséget. A közelítés azonban kémiai mozzanatokot nem tartalmazott, pl. a fal anyagának nem tulajdonítottak szerepet a felszívódásban. Ez persze nem meglepő, hiszen – mai elnevezés szerint – csak ún. nagyenergiájú (hidrofil) falú kapillárisokat vizsgáltak.

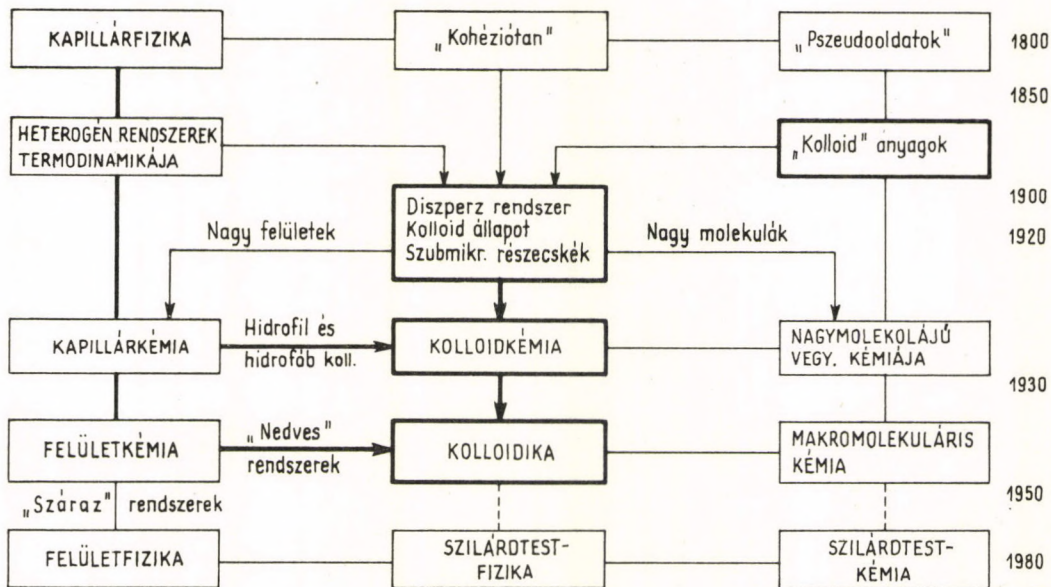
Nagyszámú tapasztalat gyűlt össze egyéb „kapilláris” jelenségekre, különösen az adszorpcióra nézve is a múlt század folyamán. Az időközben kialakulóban levő fizikai kémia, különösen a termodinamika szemlélete megkívánta ezek egzakt tárgyalását. Mérföldkövet jelentett *Gibbs* korszakalkotó munkája [5], amelyben kidolgozta a „heterogén anyagok kémiai egyensúlyainak” szabatos elméletét, ezen belül a „kapilláris rendszereket”

is, értve ezen mindenféle olyan heterogén rendszert, amelynek igen nagy a felülete.

A *Gibbs*-féle termodinamika jó ideig nem került ugyan a tudományos ismeretek áramába, ám a *Graham* által kolloidoknak nevezett „anyagok” különös tulajdonságai sok tudományág képviselőinek az érdeklődését felkeltették. Az összegyűlt tapasztalati anyag szintézisét *Wo. Ostwald*nak és *P. P. Weimarn*nak, valamint *R. Zsigmondynak* köszönhetjük [6]. *Ostwald* ismerte fel világosan a nagy felület szerepét a nagy diszperzitásfokú, vagyis kolloid diszperz rendszerek tulajdonságainak a kialakításában. A különösen a szilárd/folyadék típusú diszperziókkal kapcsolatban felhalmozott ismeretanyag nyomán a kapillárfizika az 1930-as években mintegy „kemizálódott”: *Freundlich* örökbecsű művének már a „kapillárkémia” címet is adta [7], a felületi jelenségekben látva a kolloidkémia egzakt tudományos alapját. Könyvének előszavában felveti ugyan, hogy ésszerű volna a „Grenzflächenchemie” elnevezés használata, ennek azonban nem látta reményét, és ezért el is vetette. Mégis a felületek rendszeres vizsgálatával foglalkozó ág, különösen *Adam*, *Devaux*, *Harkins*, *Langmuir* és *McBain* munkássága nyomán *felületkémia* néven nyert polgárjogot. A fejlődés vázlatát a kapillárfizikától a kolloidkémiaig az 1. ábra szemlélteti.

A nedvesedés és a kolloid rendszerek tulajdonságai közötti bensőséges kapcsolat felisme-

1. ábra. A kolloidika kialakulásának és fejlődésének vázlata



rését az is mutatja, hogy a kolloidok legközelebbi csoportosítása *liofil* és *liofób*, illetve *hidrofil* és *hidrofób* rendszerekre (vö. 1. ábra) éppen azoknak a kölcsönhatásoknak a kvalitatív megkülönböztetésén alapszik, amelyek szilárd testek makroszkópos felületeinek vízzel való nedvesíthetőségét megszabják. (Megjegyezzük, hogy ez a – IUPAC által is ajánlott – csoportosítás a hidrofób rendszerek tekintetében bírálható, mivel az elektrokreatikus szoloknak bizonyos – a diszpergált részecskék tényleges nedvesíthetőségét valójában figyelmen kívül hagyó – összemosásán alapszik.) Legújabban pedig maga a felületkémia is – csaknem intézményesen – kettéválóban van. A „száraz” *felületkémia* a folyadékot nem tartalmazó szilárdtest/vákuum és szilárdtest/gáz határfelületi rendszerekre összpontosítja figyelmét. Ez a terület napjainkban részben a nagyteljesítményű felületvizsgálati módszerek (ESCA, Auger, LEED, SIMS stb.) elterjedésével, részben a szilárdtestfizika és a szilárdtestkémia elméleti fejlődése nyomán önálló *felülettudománnyá* terebélyesedett, amely főként a heterogén katalitikus gázreakciók tanulmányozásán át kapcsolódik a „klasszikus” fizikai kémiához. A „nedves” *felületkémia* tárgyát viszont elsősorban a szilárd/folyadék (és értelemszerűen a szilárd/gőz), valamint a tisztán fluid (folyadék/gőz és folyadék/folyadék) határfelületek vizsgálata képezi. Így természetes módon csatlakozik vissza a kolloidikához.

FENOMENOLÓGIAI LEÍRÁS ÉS TERMODINAMIKAI TÁRGYALÁS

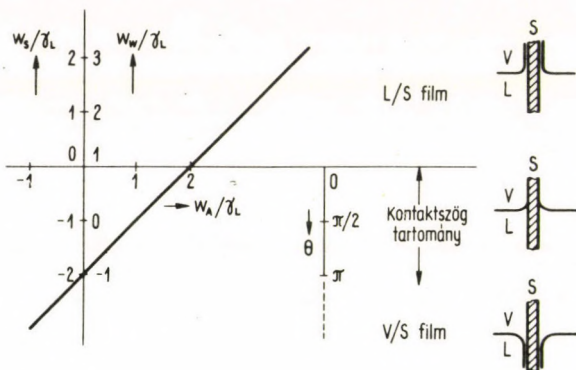
Mivel ezeket a kérdéseket egy korábbi közleményemben [8] már részletesen tárgyaltam, a 2. és 3. ábrán, valamint az 1. táblázatban csak a továbbiak világossá tételére foglalom össze az idevágó ismereteket.

$$\begin{matrix} S & + & L \\ S/V & + & L/V \end{matrix} \Rightarrow S/L$$

$$A_{SV} = A_{SL}$$

$$\Delta A_{LV} \begin{cases} > 0 & \text{"adhézió"} & w_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \\ = 0 & \text{"bemerítés"} & w_w = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \\ < 0 & \text{"szétterülés"} & w_s = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \end{cases}$$

2. ábra. A nedvesedés termodinamikájához



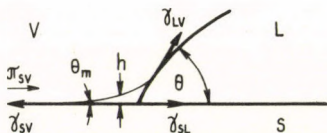
3. ábra. A nedvesítési feszültség (w_w) és a szétterülési munka (w_s) mint az adhéziós energia (w_A) függvénye. (A mennyiségek a folyadék felületi feszültségére, γ_{LV} , vannak vonatkoztatva.)

1. táblázat

	„Nagyenergiájú” felületek	„Kisenergiájú” felületek
$\gamma_S/mJ \cdot m^{-2}$	$> \sim 100$	$< \sim 100$
Példák	ionrácsos kristályok, üveg	molekularácsos kristályok, polimerek
Kölcsönhatás vízzel Θ/fok	< 10	90 ± 30
$w_S/mJ \cdot m^{-2}$	≥ 0	< 0
$w_A/mJ \cdot m^{-2}$	> 140	35–110
Konfiguráció vízzel	Nedvesítő <i>film</i>	Háromfázisú kontaktvonal, <i>kontaktszög</i>

Részletesebb kifejtést igényel a nedvesedésre vonatkozó, mindmáig fundamentális *Young*-egyenlet, amely a kontaktszög és a szóban forgó fázishatárok felületi feszültségei közötti kapcsolatot fejezi ki. Ez az összefüggés (amelyet egyébként *Young* klasszikus közleményében nem explicit formában adott meg, de félreérthetetlenül következik szóbeli megfogalmazásából) a legkülönbözőbb vonatkozásokban állt kemény bírálatok pergőtüzében, sőt, többen helyességét is kétségbe von-

ták. Ez mindenekelőtt abból ered, hogy a benne szereplő – a szilárdtestre vonatkozó – határfelületi feszültségek (ill. energiák) a közvetlen mérés számára nem hozzáférhetőek. A *Young*-egyenlettel kapcsolatos néhány újabb keletű problémát a 4. ábrán foglaltam össze. Ezek az alábbiak:



$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad \text{TH. YOUNG, 1805}$$

$$(1) \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \frac{(\gamma_S - \pi_{SV}) - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \theta \gg 0, \quad \pi_{SV} \ll \gamma_S$$

$$(2) \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} + \frac{\kappa}{\rho} \cdot \frac{1}{\gamma_{LV}} \quad \kappa \approx 10^{-5} \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$(3) \quad \cos \theta(h) = \cos \theta_m \left[\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L + \gamma_f(h)} \right] \quad \begin{array}{l} h > 1-2 \text{ nm} \\ \gamma_f \rightarrow 0 \\ \cos \theta_m = 1 \end{array}$$

$$(4) \quad \theta \xrightarrow{\text{meth.}} [\theta_a \geq \theta_r]$$

$$(5) \quad \theta \xrightarrow{v} \theta_{\text{dyn}}$$

4. ábra. A *Young*-egyenlethez (vö. szöveg)

(a) Az adszorbeált gáz(gőz) kétdimenziós nyomásának (π_{SV}) hatása a szilárdtest felületi feszültségére. Az erre vonatkozó vitát egy korábbi monográfiámban [9] részletesen ismertettem. A legújabb fejlemény — akkor kifejtett álláspontommal teljes összhangban — az, hogy π_{SV} -nek valóban elhanyagolható a szerepe γ_S értékére, amint azt *Fowkes* legutóbb kísérletileg közvetlenül is igazolta [10]. *Adamson* ezt megelőző, és a fenti állítással látszólag ellentétben álló mérési eredményei [11] hasonló értelemben interpretálhatók.

(b) A vonalfeszültség (κ , „line tension”) szerepe. Mint ismeretes, *Gibbs* klasszikus munkájának egyik lábjegyzetében utalt arra, hogy a kontaktszög nagyságát végül is a kontaktvonal közvetlen közelében levő kvázi-egydimenziós tartományban uralkodó energia-viszonyok szabják meg. A (háromfázisú) kontaktvonalhoz, amelyet a páronkénti megosztófelületek matematikai metszéspontjaként definiált, többletenergia tartozik, amelynek dimenziója energia·hosszúság⁻¹ vagyis erő. Korábban ennek a vonalfeszültségnek az értékét több nagyságrenddel túlbecsülték (*Langmuir* is), újabb vizsgálatok azonban egyöntetűen megállapították, hogy κ 10^{-10} N nagyságrendű [12], s így a szokásos nagyságú folyadék-cseppekkel végrehajtott kontaktszögmérések eredményét gyakorlatilag nem befolyásolja.

Igen kicsiny cseppek vagy buborékok esetén azonban hatásával számolni kell, pl. a flotációban [13].

(c) Az utóbbi időben többen is [14] felvették azt, hogy a folyadéknak a közvetlen mérésrel meghatározható makroszkopikus kontaktszöge nem azonos azzal az „intrinsic” mikroszkopikus szöggel, Θ_m -mel, amelyet a csepphez csatlakozó nedvesítőfilm ténylegesen bezár a szilárd felülettel (vö. 4. ábrával). A kérdés szorosan összefügg azzal, hogy a vékony nedvesítőfilm felületi feszültsége is különbözik a makroszkopikus értéktől a *Derjaguin*-féle „disjoining pressure”-ből adódó többlet kémiai potenciál miatt. A legújabb időkből lezajlott vita alapján az szűrhető le, hogy a *Young*-egyenlet a makroszkopikus kontaktszögre vonatkozik, így a szokásos mérés technikának nem szükséges számolnia a Θ és Θ_m között tényleg fennálló különbséggel.

Mindezek alapján tehát a *Young*-egyenlet biztonsággal tekinthető a kontaktnedvesedési vizsgálatok értékelésének kvantitatív alapjául. Azok az eredmények, amelyek különösen 1950 után láttak napvilágot *Zisman* és munkatársai nagy jelentőségű munkássága [15] nyomán, mind ebből eredtek. Ezeknek a vizsgálatoknak az indítéka nagyon gyakorlati volt: az új szerkezeti anyagoknak, a polimereknek elsősorban a haditechnikai alkalmazása, különösen ragasztásuk egymáshoz

és más szerkezeti anyagokhoz megkívánta felületi tulajdonságaiknak a megismerését, ami az adott kérdés nyomán elsősorban folyadékok szétterülésének azaz nedvesítő hatásuknak a vizsgálatából indult ki.

KONVENCIONÁLIS KÖZELÍTÉS

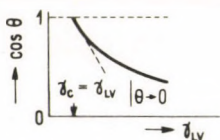
A kisenergiájú (korábban hidrofóbnak nevezett) felületeken végzett folyadékszétterülési vizsgálatok és ezek eredményeinek a *Young-egyenlet* alapján való értékelése az a fő közelítési mód, ami az irodalomban csaknem kizárólagossá vált. Ezt fogom a továbbiakban *konvencionális közelítésnek* nevezni. Ez a kutatási irányzat, aminek elterjedtsége talán csak az utóbbi néhány évben látszik alábbhagyni, számos új eredményt hozott, mindenekelőtt a nedvesedés kritikus felületi feszültsége fogalmának, γ_c , a bevezetését. Már igen korán kifejtettem [16], hogy a megfelelő megszorításokkal γ_c jó becslést szolgáltat a szilárdtest felületi feszültségére, különösen ha az teljesen vagy nagyrészt a *London-erőkből* származik, tehát ha a „diszperziós” komponens túlnyomó. Bár e kérdésben még el-elhangzanak kétkedő vélemények, a kutatók zöme ezt az álláspontot már magáévá tette.

A gond nem annyira magával a *Zisman-féle* γ_c -vel kapcsolatos, hiszen ez egy kitűnő számolási mennyiség, aminek még a tartalma is igen szemléletes, hanem γ_c -nek azzal a meghatározásával, amely a $\cos \Theta$ vs. γ_{LV} függvény $\Theta = 0$ -ra való *lineáris* extrapolációján alapszik. A korábban csaknem minden idevágó közleményben *Zisman-egyenletként* emlegetett

$$\cos \Theta = a - b \cdot \gamma_{LV}$$

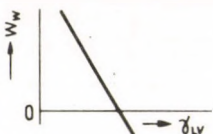
összefüggéssel kapcsolatban már 1960-ban kifejtettem [17], hogy az nem lehet egzakt, hiszen csak igen szűk felületifeszültség-tartományban (mintegy 20–30 mN/m) felvett értékek grafikus extrapolálásából adódik. Széles tartományban, különösen vizes tenzidoldatok vagy alkohololdatok koncentrációsorozatára nézve a nedvesítési feszültség vs. felületi feszültség függvény a lineáris [18], s ezt később mások is megerősítették [19, 20]. Ez a linearitás teljes összhangban van egyrészt azzal a kísérleti tapasztalattal, hogy az ilyen koncentrációsorozatokra vonatkozó adhéziós energiák meglepő állandóságot mutattak ugyanazon szilárd felületre nézve [21], másrészt következnek *Fowkes* elméletéből [22]. Ezeket a korábbi megállapításokat az 5. ábrában foglaltam össze.

Ehhez a kérdéshez szorosan kapcsolódik *Scriven* és munkatársainak egyik legújabb munkája [23], amely meggyőzően igazolta, hogy a „*Zisman-függvény*” nem lehet lineáris. Tényleges menetét a szilárdtest felületének közvetlen környezetében elhelyezkedő inhomogén fluidumok (folyadék és gőz, illetve folyadék és második folyadék) sűrűségprofilja szabja meg, ezt pedig a – hőmérséklettől függő – molekuláris kölcsönhatások. A számítások lényege a klasszikus eredetű [24, 25], de csak a legújabban felélesztett [26] gradiens-el-



$$\cos \theta = a - b \cdot \gamma_{LV}$$

(ZISMAN, 1950)



$$w_w = \gamma_{LV} \cos \theta = A - B \gamma_{LV}$$

(WOLFRAM, 1960)

$$B = - \frac{dw_w}{d\gamma_{LV}} = - \frac{d(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{d\gamma_{LV}} = - \frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} = \frac{\Gamma_{SL} - \Gamma_{SV}}{\Gamma_{LV}}$$

$$\Gamma_{SV} \approx 0 \implies B \approx \Gamma_{SL} / \Gamma_{LV}$$

$$\Gamma_{SL} = \Gamma_{LV} (B - 1) \implies w_w = \gamma_{LV} \cos \theta = A - \gamma_{LV}$$

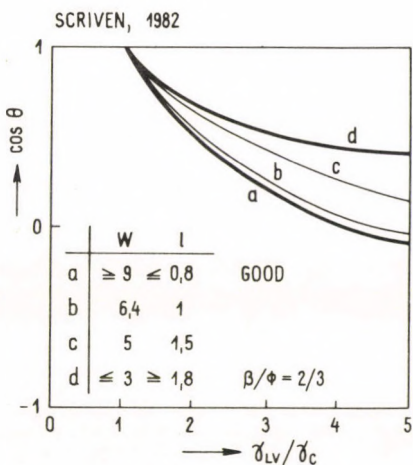
$$\implies \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \equiv w_A = A = \text{konst.}$$

$$\cos \theta = -1 + 2 (\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} / \gamma_{LV} \quad (\text{FOWKES, 1964})$$

$$\implies w_A = 2 (\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2}$$

5. ábra. A Zisman-egyenlethez (vö. szöveg)

mélet nyomán egy nemlineáris differenciál-egyenlet-rendszer közelítő megoldása. Ezek a számítások még azzal az egyszerűsítéssel együtt is bonyolultak, hogy a szerzők *van der Waals*-fluidumokkal és *Lennard–Jones* potenciállal számoltak, és a széles tartományra érvényesnek talált tapasztalati *Peng–Robinson*-féle állapotegyenletet [27] használták. A 6. ábra mutatja eredményeiknek azt a



$$\cos \theta = \pm \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_{\alpha\beta}} \right)^{1-(\beta/\phi)}$$

(CAHN, 1977)

$$\cos \theta = 2 \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_{LV}} \right)^{1/2} - 1$$

(GOOD & GIRIFALCO, 1957)

6. ábra. A Scriven-féle tárgyaláshoz (vö. szöveg)

részét, amely tárgyalásunk szempontjából figyelemre méltó. Az eredményekből ui. az adódott, hogy a $\cos \Theta$ vs. γ_{LV} függvény tényleges lefutása (a lényegen nem változtat, hogy γ_{LV} itt γ_C -re van normálva dimenzió nélküli mennyiség nyerése végett) a W és l paraméterek értékétől függ. W első közelítésben a szilárd/folyadék kölcsönhatási energiának (vagyis az adhéziós energiának) és a

folyadék/folyadék kölcsönhatási energiának (vagyis a folyadék kohéziós energiájának) a — dimenzió nélküli — hányadosa; l pedig az ütközési átmérőkből adódó perzisztencia-, illetve korrelációhossz. Így messze a kritikus hőmérséklettől egyik határesetként elméletileg is adódik a félempirikus *Good–Girifalco*-egyenlet [28], közel a kritikus állapothoz illetve hőmérséklethez pedig másik határesetként a skálatörvényekkel nyerhető összefüggés. A skálaösszefüggésben szereplő törtkitevő β számlálója egyébként az összetételi hőmérsékletfüggésre vonatkozó kitevő, ϕ nevezője pedig a határfelületi feszültség hőmérsékletfüggéséből adódó exponens, vö. pl. [29].

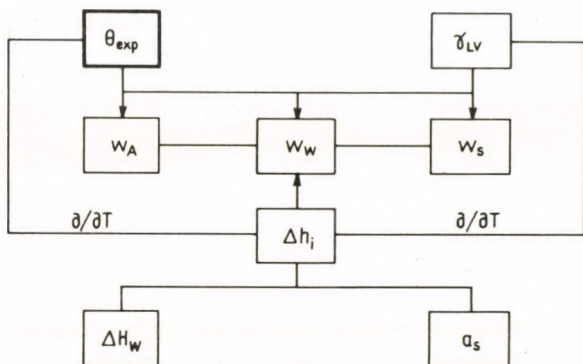
A konvencionális közelítésnek egy igen gyümölcsöző irányzata *Fowkes* munkásságának köszönhető. Ő vezette be ui. a felületi feszültségnek különböző kölcsönhatásokból, elsősorban a diszperziós erőkből és az egyéb — összefoglalóan: poláris — hatásokból származó komponenseinek additív módon való összetevődését. Ez a kétségtelenül becslésszintű (végeredményben a *Good–Girifalco*éval analóg, hiszen a nem azonos molekulafajták kölcsönhatásának a *Berthelot*-féle geometriai átlagolásán alapuló) módszer hihetetlenül gyorsan elterjedt, és ma már általánossá vált. Később különösen *Wu* [30] és *Kaelble* [31] finomították, de nem elméleti alapon, csak számítástechnikailag, a harmonikus átlag bevezetésével.

Mi is több munkánkban felhasználtuk ezt az eljárást, pl. rézftalocianin pigmentek felületi polaritásának tenzidekkel való előkezelés hatására bekövetkezett változása megállapítására [32], zselatingélek levegővel érintkezett és friss vágási felszínének nedvesíthetősége közötti meglepő különbség kimutatására [33], valamint különböző szilárd polimereken különböző típusú tenzidek vizes oldataival nyerhető koncentrációs kontaktszögizotermák sajtóságos menetének értelmezésére [34]. Ezek eredményeiből itt csak annyit ragadok ki, hogy politetrafluoretilén esetében a nátrium-alkil-szulfátok (12, 14, 16 és 18 szénatomszámú) sorozataira a Θ vs. c izotermáknak nemcsak a töréspontja különbözik (e töréspontok természetesen a c_M -nél lépnek fel), hanem az elérhető legkisebb kontaktszög és az izotermák meredeksége is. Ezzel szemben a hasonló szénatomszámú n-alkil-trimetil-ammonium-bromid sorozatok megfelelő izotermái ugyanazt a minimumot érik el és a görbék meredeksége is közel egyforma. Mindez arra mutat, hogy míg az előző (az anionaktív tenzides) sorozatnál a nedvesíthetőség javulása gyakorlatilag az oldat csökkent felületi feszültségének az eredménye, vagyis γ_{SV} és γ_{SL} nem vagy csak alig változik specifikus adszorpció hiányában, addig a kationaktív tenzidekre kapott izotermák egyértelműen arra mutatnak, hogy ebben az esetben számottevő adszorpció megy végbe a szilárd/folyadék ha-

tárfelületen. A kationaktív tenzid az általában teljesen apolárisnak (így egyúttal ideálisan hidrofóbnak) tartott teflonon azonban csak annak következtében adszorbeálódhat specifikusan, hogy a teflon mégsem teljesen apoláris. Ezt éppen a *Fowkes* módszerrel folytatott kísérleteink eredményei igazolták [35]. A poláris hányad nem nagy, de határozottan mérhető, eredete pedig kétségtelenül a savas jellegű iniciátormaradék, amelynek „többször felületaktivitása” van a teflonmolekulákhoz képest. Ezt a néhány év előtti eredményünket egy legújabb munka is megerősítette [36].

Egyelőre még a konvencionális közelítés keretein belül maradván megemlítem, hogy kisenergiájú, de poláris csoportokat is tartalmazó polimerek felülete anionaktív tenzidek nagyon kis töménységű vizes oldataival átmenetileg (egy kis töménységtartományban) szinte hidrofobizálható [37], hasonlóan a nagyenergiájú (pl. üveg vagy kvarc) felületekre ellenkező töltésű (kationaktív) tenzidekkel korábban kapott eredményekhez [38]. Hasonló jellegű, de sokkal szélesebb koncentrációtartományban mutató izotermamenetet átnedvesítéses vizsgálatainknál is tapasztaltunk [39], így tehát ezek a maximum típusú görbék kétségtelenül új izoterma-osztályt alkotnak. Megemlítem, hogy egyedi esetekben ennél bonyolultabb (minimum-maximum jellegű) menetek is fellépnek, amelyek az adszorbeált molekulák koncentrációtól függő irá-

nyulásán, kiegyenesedésén és egynél vastagabb molekularétegek kialakulásán alapulhatnak [40], de az egész kérdés még távol van attól, hogy szilárd elméleti megalapozottságáról beszélhessünk.



7. ábra. A konvencionális közelítés mennyiségeinek kapcsolatkapcsolatrendszere

A konvencionális közelítésnek egy erősen egyszerűsített összefüggés-hálózatát a 7. ábra mutatja. Ebben feltüntettem azt az elvi kapcsolatot is, amely a nedvesítéses jelenségek két – fenomenologikusan és módszertanilag – élesen megkülönböztethető vizsgálati módszerére jellemző paraméterekre, ti. a kontaktszögre és az immerzióhőre (Δh_i) vonatkozik. Az összekapcsolás kulcskérdése a kontaktszög hőmérsékletfüggése (a felületi feszültségéé ui. megnyugtató módon lezárt kérdés), amire nézve a legellentétebb eredmények láttak

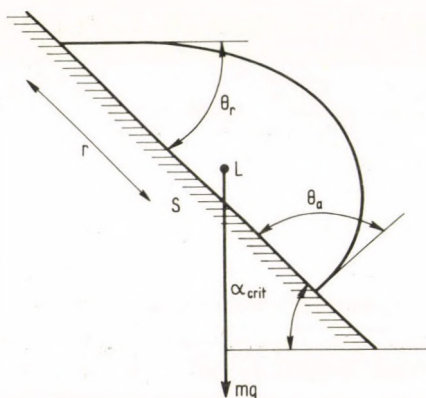
napvilágot az elmúlt másfél-két évtizedben [41]. A kérdésnek – a kritikátlan adatközlő munkák sokaságán kívül – elvben két közelítése ismeretes ma. Az egyik a formális-fenomenologikus termodinamikai utat követi [42], a másik a statisztikus termodinamikai módszert [43]. Az utóbbit kell kétségtelenül a célravezetőbbnek tekinteni, ideértve – tágabb értelemben – a skálateóriának a nedvesítésre való alkalmazását is [29].

NEM KONVENCIONÁLIS KÖZELÍTÉS I.

Tapadás, hiszterézis, Young-szög, felületi inhomogenitások

A Young-egyenlettel kapcsolatos legalapvetőbb kritikai észrevétel (vö. a 4. ábrán az (e) alatti pontot) kétségtelenül a kontaktszög hiszteréziséhez kapcsolódik, vagyis ahhoz a jelenséghez, hogy a kontaktszögnek még egyensúlyi értéke is irányfüggő és a haladó szög, Θ_a , mindig nagyobb a hátrálónál, Θ_r -nél. Ezt a kérdést korábbi közleményeimben [8, 9] már részletesen tárgyaltam, és az újabb irodalom lényeges további megállapításokkal nem szolgált: általános az egyetértés abban, hogy a hiszterézist a szilárd felület fizikai inhomogenitása (érdessége) és/vagy kémiai inhomogenitása (a felületi kémiai összetétel valamilyen nem egyenletes topográfiája) okozza [44].

Korábbi közvetlen kísérleti tapasztalat igazolta [45], hogy a vízszinteshez képest meghatározott szöggel dőlt szilárd felületen folyadékcseppek tapadva maradnak; természetesen az ezt lehetővé tevő kritikus dőlésszög, α_{crit} , értéke annál kisebb, minél nagyobb a folyadékcsepp tömege. Ezen az alapon definiáltuk 1956-ban a tapadási állandót [46], amelynek értelme a 8. ábrából minden további nélkül kitűnik.



$$k_{\alpha} = \frac{mg \sin \alpha_{\text{crit}}}{2 r \pi}$$

8. ábra. A tapadási állandó és a kritikus dőlésszög kapcsolata

Nyilvánvaló, hogy a tapadás tényleges színtere nem az egész érintkezési szilárd/folyadék határfelület, hanem csupán a háromfázisú kontaktvonal. Kézenfekvő az is, hogy a tapadás jelensége szoros kapcsolatban áll a kontaktszög hiszterézisével és egy korábbi munkában e kapcsolat realizálásaként vezettem be a tapadási energia fogalmát [47].

A tapadásnak a nedvesítéstől való ez a határozott fenomenológiai megkülönböztetése első tekintetre nem látszik indokoltnak, hiszen a klasszikus nedvesedési termodinami-

ka adhéziós energiája lefödni látszik a tapadás létrejöttével illetve a kontaktus megszüntetésével járó energiaváltozást. A Dupré-féle adhéziós energia [48] azonban csak fiktív számolási mennyiség, mivel a

$$w_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

egyenlet által kifejezett változás *ténylegesen nem* valósítható meg. Ennek kiküszöbölésére vezette be néhány éve *Moilliet* az ún. cseppadhéziós munka fogalmát [49], amelyben már tekintetbe veszi a folyadék geometriai konfigurációjának a megváltozását, a szilárd testtel való érintkezés révén. Ez azonban ugyancsak számolási mennyiség, bár alkalmazása azzal a kétségtelen előnnyel járt, hogy értelmezni lehetett: miért adódik minden tényleges rendszerben maximális kontaktszöggént legfeljebb mintegy 160 fok, az elméletileg lehetséges 180 fok helyett? (Ennek a kérdésnek egy újabb elméleti közelítését illetően vö. [50].)

Néhány éve a tapadás kérdését nem csak a hiszterézissel kapcsolatban vetettük fel újra, hanem abból a szempontból is, hogy lehetséges-e kapcsolatba hozni azzal a – kísérletileg nem hozzáférhető – kontaktszögértékkel, amelyet a *Young*-egyenlet mint egyetlen megkövetel [51]. Ezt a szöget az irodalomban olykor egyensúlyi kontaktszögnek nevezik, ami nem csak pontatlan, hanem félrevezető is, mivel – amint azt többen is kimutatták [52] – a haladó és a hátráló szögek ugyancsak

egyensúlyi értékek. Ami ténylegesen nem egyensúlyi érték, az a dinamikus peremszög.

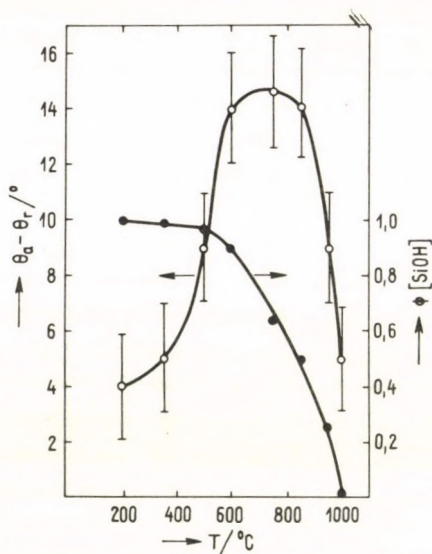
Ebben az újabb munkánkban – némi egyszerűsítő feltevésekkel – sikerült egy meglepően egyszerű összefüggést találni a kétféle kísérleti szög és a *Young*-szög között, a *Wenzel*-féle érdességi tényező közbeiktatásával. Ugyancsak egyszerű összefüggés adódott a kontaktvonalon működő tapadó erőre nézve is, és sikerült tisztázni ennek a korábban definiált tapadási energiától csupán számfaktorban való eltérését. A részletesebb vizsgálatok alapján megerősítést nyert az a korábbi észleletünk [47], hogy kisenergiájú felületekre nézve folyadékok tapadóképesége és nedvesítőképesége valóban két különböző tulajdonság.

A fentebb említett egyik egyszerűsítő feltevést az tette szükségessé, hogy a kontaktszögnek a kontaktvonal mentén való változását (főként nem vízszintes felületen) leírni akkora matematikai apparátust igényelt, amely nem állott rendelkezésünkre. Egy újabb munka [53] a véges elemek módszerének felhasználásával korrekt megoldást szolgáltatott, amely sajátunkétól csak számfaktorban különbözik, a menetet azonban ugyanúgy adja vissza, tehát összehasonlításokra módszerünk feltétlenül alkalmas.

Az általunk megadott egyszerű formula a *Young*-szögre lehetőséget nyújt a felületi heterogenitások „letapogatására” is, amire nézve e

helyt két példát hozok fel. Egy legújabb munkánkban [54] azt a kérdést vetettük fel, hogy van-e mód a szilárd felület geometriai és kémiai jellegű inhomogenitásainak a megkülönböztetésére kontaktszög-hiszterézis mérésével. Felhasználva azt a korábbi összefüggést, amely a nedvesítési feszültség és a felületi feszültség közötti linearitásra vonatkozik (s amelyet különben közvetve ugyancsak tapadásmérések eredményeinek az értékeléséből [55] nyerünk), sikerült egy egyszerű formulát levezetnünk, amelyben egymástól elkülönítetten jelentkezik a geometriai inhomogenitásra jellemző *Wenzel*-tényező és egy általunk bevezetett „overall inhomogeneity factornak” nevezett mennyiség, amely a kémiai heterogenitást is magában foglalja. A kettő közötti arányosságtól való eltérés mértéke annak, hogy mekkora a hozzájárulása a kémiai inhomogenitásnak a teljes inhomogenitáshoz. Természetesen csak összehasonlító értékekről van szó, de a vizsgált és megfelelően megválasztott modellfelületeken nyert adatok kvalitatíve megerősítették ennek az igen egyszerű (minősítő) eljárásnak a használhatóságát.

A másik példa *Lamb* és *Furlong* egy legújabb munkája [56], amelyben hőkezelésnek alávetett kvarcfelületek szilanol-sziloxán borítottságát vizsgálták kontaktszög-hiszterézis mérésével, a *Cassie* és *Baxter* által megadott régebbi összefüggés [57] alapján. Mivel az utóbbiban az ún. egyensúlyi (a mi nomen-



$$\cos \theta_e = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2 ; \phi_1 + \phi_2 = 1$$

(CASSIE & BAXTER, 1948)

$$\cos \theta_Y = \frac{\cos \theta_a + \cos \theta_r}{2r}$$

(WOLFRAM & FAUST, 1978)

$$[\text{SiOH}] \theta_a = \theta_r = \theta_e = 0^\circ$$

$$[\text{Si-O-Si}] \theta_a = 44^\circ ; \theta_r = 39^\circ$$

$$\theta_e = \theta_Y ; r = 1$$

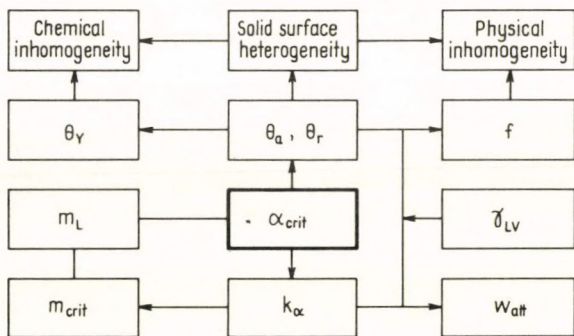
$$\phi [\text{SiOH}] = \frac{\cos \theta_Y - 0,743}{0,257}$$

(LAMB & FURLONG, 1982)

9. ábra. Hjszterézis és kémiai heterogenitás (vö. szöveg)

klatúránk szerint: a *Young*-féle) kontaktszög szerepel, *Lamb* és *Furlong* az általunk adott összefüggésből indultak ki, értelemszerűen azonosítva a – voltaképpen fiktív – egyensúlyi kontaktszöget az általunk levezetett *Young*-félével. A várakozással teljes összhangban arra az eredményre jutottak, hogy a hőkezelt felület maximális kémiai heterogenitása (mintegy 50–50%-ban egyik, illetve másik csoporttal való borítottsága) tényleg a legnagyobb hiszterézisnél lép fel (9. ábra). Mivel a vizsgált felületek fizikai heterogenitása igen csekély volt, ez az eredmény is alátámasztja azt az elképzelést, hogy a hiszterézis mindenképpen valamilyen – akár fizikai, akár kémiai – heterogenitás következménye.

A kontaktszögmérések, közelebbről a hiszterézis meghatározása, amire a legegyszerűbb



10. ábra. A nem konvencionális közelítés mennyiségeinek kapcsolatrendszere

módszer a dőlt felület alkalmazása, tehát értékes felvilágosítást nyújthatnak szilárd felületek „kemitopográfiájára” nézve, és pedig hasonlíthatatlanul egyszerűbb (és olcsóbb) eszközökkel, mint a mai szilárdfelületi vizsgálati módszerek.

Az ebben a fejezetben leírt nem konvencionális közelítésben szereplő mennyiségek funkcionális összefüggését a 10. ábra blokksémája tartalmazza.

NEM KONVENCIONÁLIS KÖZELÍTÉS II.

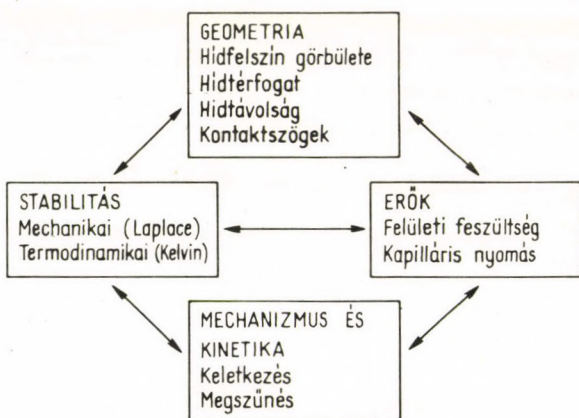
Áttapadás, folyadékhidak

A tapadásnak a szétterüléstől független kísérleti tanulmányozása aránylag korán elvezetett egy rendkívül egyszerű jelenségnek: az *áttapadásnak* a felismeréséhez [58]. Ez nem egyéb, mint szilárd (nem nedvesített) felületen levő folyadékcsepp leszorulása egy másik szilárd felülettel való érintkeztetés révén és tapadása az utóbbihoz, tehát a leszorításos adhézió egy sajátos esete. (Az áttapadás kifejezést az átnedvesítés mintájára használtam először németül (Umhaftung); angol megfelelője talán a „transhesion” lehetne, de ez ideig inkább körülírt formában, pl. „drop transfer” szerepel.)

Az áttapadásra vonatkozó vizsgálatainkat számos munkában közöltük: leírtuk és csoportosítottuk az áttapadási izotermákat [59], értelmeztük menetüket és kapcsolatukat az átmenetileg létrejövő folyadékhidak mechanikai stabilitásával [60], ennek szinte melléktermékeként adódott a *Young*-egyenlet egy közvetett igazolása is [61] és kiterjesztettük az áttapadás vizsgálatát kétfolyadékos rendszerekre is [62].

Az áttapadási izotermák rendszerezése kapcsán meg kellett különböztetni a teljes áttapadást (ill. az áttapadás teljes elmaradását) a

részleges áttapadástól. Az utóbbi viszont szoros kapcsolatban áll a *folyadékhidak* problematikájával, amelynek egy összefoglaló áttekintését a 11. ábra mutatja. A folyadékhidaknak, illetve az ezek révén szilárd felületek között kapilláris hatásra bekövetkező többletadhézióknak a szerepére nézve – eltekintve a kapillaritás klasszikus irodalmában fellelhető elejtett utalásoktól –, először *Fisher* immár klasszikus közlésében [63] találhatunk ma is érvényes megállapítást. *Fisher* a talajmechanika oldaláról közelítve vizsgálta a talajszemcsék közötti folyadékszigetek szerepét a talaj szilárdságára és egy egyszerű geometriai modellel (érintkező, azonos átmérőjű, teljesen nedvesített gömbökre) számolta a kapilláris kötőerőt, figyelembe véve mind a felületi feszültségből,



11. ábra. A folyadékhidak problematikájához

mind pedig a kapilláris nyomásból eredő tagot.

A folyadékhidak iránti érdeklődés — részben tisztán elméleti oldalról [64], részben gyakorlati kérdésektől, pl. a nyomdafestékátvitel mechanizmusának megismerésére irányuló törekvésektől indítatva [65] — az 1960-as évek végétől felélénkült. A kapilláris híderő kérdésében heves vita bontakozott ki [66], amely végül is a *Fisher*-féle közelítés helyességét igazolta, megfelelő finomításokkal [67].

Saját munkáinkban egy az ideálistól eltérő hídgeometriát vizsgáltunk, amely az elméleti számítások szempontjából nagyobb matematikai feladatot jelent ugyan, de nagy előnye a könnyebb kísérleti kezelhetőség, és a valóságos geometriai viszonyokhoz is közelebb áll. Ezekről a vizsgálatainkról több közleményben és előadásban számoltunk be. Így itt csak azt emelem ki, hogy elsőként végeztünk rendszeres vizsgálatokat az ún. kettős folyadékhidakra nézve [68], ezen belül pedig különösen az azonos sűrűségű második folyadékba ágyazott hidakon [69], elsőként tanulmányoztuk az oldott tenzidek szerepét [70] és az inverz hidak viselkedését (megcserélve a hídfolyadékot a beágyazó közeggel) [71]. Már korábban tanulmányoztuk a hídkeletkezés és hídszakadás mechanizmusát [72], az utóbbinál mindig fellépő szatellitcseppek koaleszcenciájának a feltételét. Valószínűsítettük [73], hogy a híd-

szakadás (vagyis a híd kritikus mechanikai instabilitása) kapcsolatban áll a befűződéskor létrejövő kapilláris hullámokkal. Egyébként a folyadékhidakra vonatkozó újabb munkák csaknem kizárólag egyszerű modelleken végzett számításokat tartalmaznak [74], konkrét kísérleti megközelítés jóformán nem lát napvilágot [75].

Ilyen kísérleti közelítés (akár a híderő méréséről, akár az állandó folyadék-híd-térfogaton esetén a szilárd felületek távolságától való stabilitásfüggésről van szó) közvetlenül első sorban *makrohidakra* (hídtérfogaton legalább néhány mm^3) kivitelezhető a szokásos geometriai tulajdonságú szilárd felületek közötti hidak esetére, nem különlegesen nagy érzékenységű erőmérő készülékeket (szokásos elektromérlegeket) használva. A *mikrohidak* (hídtérfogaton: nl) vizsgálata vagy csak közvetett hatásaik (pl. nem poláris folyadékban szuszpendált poláris szemcsék agglomerációfokának a nem poláris folyadékban levő víznyomok hatására bekövetkező változásai) révén lehetséges [76], vagy kapilláris kondenzációval rendkívül (molekulárisan) sima felületek között létrejött hidak általi adhézió vizsgálatával. Az utóbbi jellegű vizsgálatokból kiemelendők *Israelachvili* és csoportjának újabb munkái [77], amelyekből világosan kitűnt, hogy pl. csillám felületek közötti vonzóerő több nagyságrenddel megnő, ha a vizsgálatokat nagyvákuum helyett ppb-nagyságrendű víz-

gőztartalmú térben végezték, ám a növekedés elmarad, ha a csillámot előzetesen hidrofobizálták. Ez egyértelműen igazolta a szinte „molekuláris” vízhidakból származó kapilláris erő nagy szerepét a szilárd/szilárd adhézióban. Ugyanezt tapasztalták akkor is, ha az adhéziót olyan nem poláris organikus folyadékban mérték, amely víznyomokat tartalmazott. Ez a nagyjelentőségű kísérleti tapasztalat számos eddigi elképzelést helyezhet új megvilágításba.

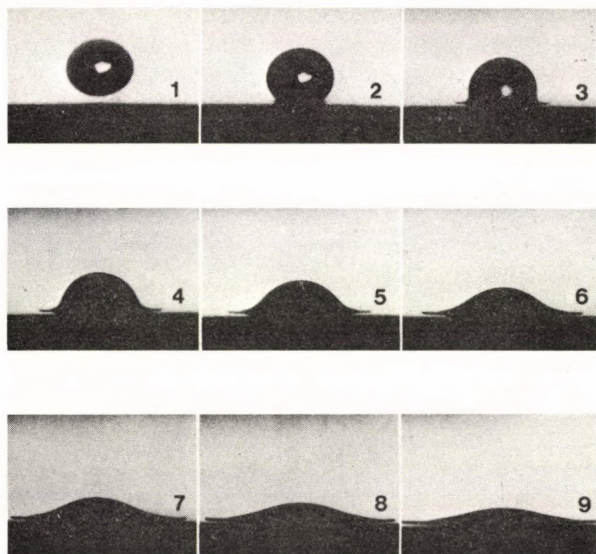
NEM KONVENCIONÁLIS KÖZELÍTÉS III.

A folyamatok dinamikája

Annak ellenére, hogy a nedvesedéssel kapcsolatos gyakorlati szituációkban valódi termodinamikai egyensúlyok alig játszanak szerepet és inkább a dinamikus körülmények közötti határfelület-kialakulás illetve -megszűnés körülményei érdekesek, aránylag nagyon kevés vizsgálat foglalkozik az idevágó kérdésekkel. Ezért kutatási programunkba szükségszerűen illesztettünk dinamikus vizsgálatokat is, amelyek közül itt csak néhány újabbat ismertetek. Ezekben részben hagyományos vizsgálati módszereket használtunk, részben pedig a – korábbi munkánk [72] kedvező tapasztalatai alapján alkalmasnak bizonyult, de költségei miatt csak újabban megvalósítható – nagysebességű (több ezer kép/sec) filmezést [78].

Szétterüléskinetika

Folyadékcseppek szilárd felületen való szétterülésének sebességét a csepp geometriai paramétereinek (a kontaktterület vagy kontaktvonal nagyságának, a kontaktszögnek, esetleg a magasságnak) az idővel való változásával lehet leírni. Korábbi eredményeink alapján pl. a – kör alakú – kontaktvonal sugara az idővel



12. ábra. Vízcsepp szétterülése üvegen (8000 kép · sec⁻¹)

hatványfüggvény szerint változik, amelyben a kitevő 0,2 és 0,3 közötti érték. Ezt későbbi elméleti megfontolások is megerősítették, s a kitevőre 1/4 adódott [79].

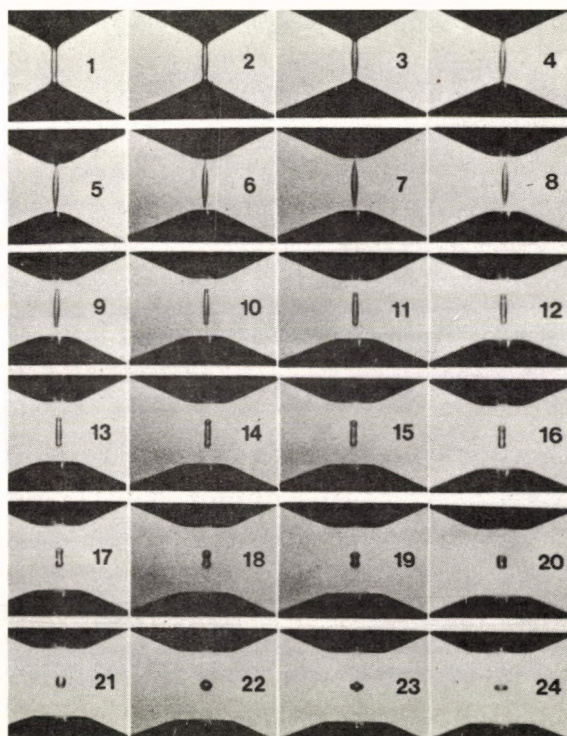
A különleges filmtechnika segítségével nyert legújabb eredményeinkből [80] az adódott, hogy egyrészt a bevonódás során a csepp főtömegének szétterülését egy előresiető vékony nedvesítő film kialakulása előzi meg (12. ábra), másrészt pedig az, hogy a hatványfüggvényes kinetika a filmterülésre nem érvényes.

Leszorításkinetika

Az átnedvesítés folyamatának időbeli lefutásával még kevesebbet foglalkoztak az irodalomban, mint egyensúlyával. Nyilvánvaló, hogy átnedvesítéskor a szilárd felülettel előzetesen érintkezett folyadék leszoríthatóságának *mértékét* az átnedvesítési feszültség, *sebességét* viszont a primér folyadék filmjének a *stabilitása* szabja meg. Egyszerű modellrendszereken (üveg/paraffinolaj/víz, üveg/glicerin/víz, illetve mindkét esetben víz helyett tenzidok vizes oldatai) végzett vizsgálatainkból [81] kitűnt, hogy a tényleges leszorítás aránylag lassú folyamat (akár perc nagyságrendű is lehet a primérfilm viszkozitásától függően), amelyet egy két-szakaszos tulajdonképpeni szétterülés követ úgy, hogy az első szakasz igen gyors, a második pedig – az aktuális szétterülési koefficiens-től függően – különböző sebességű. Hosszabb láncú tenzideknél autofobizálás miatt látszólag szabálytalan cseppmozgások is észlelhetők és a végleges kontaktszög nem is állapítható meg. Egyébként a tenzidkoncentráció függvényében felvett filmszakadási idő-görbe és a kontaktszög koncentrációs izotermájának meredeksége teljesen hasonló lefutású. Tenzidet nem tartalmazó rendszerek esetében azonban a hidrodinamikai tényezők (a primérfilm viszkozitása) a meghatározók.

Hídszakadáskinetika

Folyadékhidak elszakadással való megszü-
nését – a többi axiálisan szimmetrikus kapil-
lár felszínéhez hasonlóan – először nagy kon-
káv görbületű felszín, majd ebből befűződés-



13. ábra. Vizes nátrium-dodecil-szulfátoldat ($c = 0,1 \text{ c}_M$)
anizolban levő, üvegfelületek közötti hídjának elszakadása
($8000 \text{ kép} \cdot \text{sec}^{-1}$)

sel folyadékszál, végül a szál minimumfelszínre törekvése révén szatellitcsepp képződése kíséri. E részletfolyamatok sebessége elsősorban a beágyazó közeg viszkozitásának a függvénye, ezért kétfolyadékos (másként: kettős) folyadékhidakban közönséges fényképezési technikával is követhető, gázban levő folyadékhidak esetén azonban csak a nagysebességű filmezéssel.

Idevágó legújabb eredményeink közül itt kettőt említek. Az egyik az, hogy a szatellitcsepp átmérője és a fluidfelszín határfelületi feszültségének logaritmusa között arányosság áll fenn [82], a másik pedig az, hogy sikerült az időmikroszkópiás technikával először észlelni magukon a szatellitcseppeken időben oszcilláló befűződéseket [80] (vö. 13. ábra). Mindkét tapasztalat amellet szól, hogy a szakadás kapillárhullámok létesülésével is kapcsolatos.

Folyadék/folyadék kiszorítás kapilláris rendszerekben

Az ún. kétfolyadékos áramlás klasszikus hidrodinamikai jelenség, ill. folyamat, amelynek leírása elvben nem ütközik nehézségekbe [83]. A tényleges folyamat kvantitatív tárgyalását azonban több körülmény nehezíti, így mindenekelőtt a gyakorlatilag elkerülhetetlen hiszterézis, azaz a háromfázisú határel

„letapadása” a falon, aminek következtében maga a tényleges átnedvesítés az áramláshoz képest olyan mértékben gátolt lehet, hogy a leszorító folyadék a fallal való érintkezés nélkül előresiethet (ún. ujj-képződés vagy ujjasodás). Egy másik effektust, az ún. szökőkúthatást pedig a *Taylor*-féle instabilitás eredményezi: az egyik folyadékból (általában a vizes fázisból) tömlőszerű kitüremkedés jön létre, vagy ennek sorozatos fellépése nyomán a folyadék diszpergálódása következik be [84].

Egy eddig kísérletileg közvetlenül nem tanulmányozott tényező a kapilláris geometriája. Ennek szerepét vizsgáltuk legújabb munkánkban [85], éspedig különböző anyagú (üveg, polietilén, poliuretán) és periodikusan változó keresztmetszetű (szinuszos, rombuszos stb.) vékony csövekben tanulmányozva vizes tenzidoldatok és *n*-heptán kölcsönös leszoríthatóságát, valamint a fluidfelszín dinamikus kontaktszögét. Egyértelműen adódott, hogy azonos (lineáris) áramlási sebesség esetén a dinamikus kontaktszög a kapilláris görbületétől is függ. A leszoríthatóság pedig jellegzetes módon függött a rendszer geometriájától. Mindezeknek a – szükségszerűen csak félkvantitatív jellegű – tapasztalatoknak gyakorlati jelentősége is van, pl. a harmadlagos kőolajtermelés folyamatainak a modellezésében.

NEDVESEDÉS ÉS KOLLOIDSTABILITÁS

A korszerű kolloidtudománynak középonti kérdése a fáziskolloidok diszperz rendszereinek, mindenekelőtt a szoloknak az állandósága, amelyet a termodinamikai stabilitástól való határozott megkülönböztetés végett ma általában *kolloidstabilitásnak* nevezünk. Ez voltaképpen a rendszer egy adott kiindulási diszperzitásfokának és az ettől el nem választható részecskeeloszlásnak az időbeli – viszonylagos – változatlanságát jelenti.

A kolloidstabilitás kvantitatív értelmezésében átütő sikert ért el a *Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek* elmélet [86, 87], amely a klasszikus *Schulze–Hardy*-féle tapasztalati koagulálási szabályt (a kritikus koaguláltatási elektrolitkoncentráció a hatóion vegyértékének a hatodik hatványával fordítva arányos) mennyiségileg is tükrözte. A Faraday Társaságnak 1954-ben, 1966-ban és 1978-ban ebben a tárgyban tartott vitaülései a DLVO-elmélet diadalútjának állomásai voltak és alig akadt az irodalomban más kiindulópont, mint az, hogy a stabilitást egyértelműen és kizárólag a „DLVO-erők” (*van der Waals*–*London*-féle vonzóerők és *Coulomb*-féle taszítóerők) egyensúlya szabja meg. A dezaggregáló (tehát stabilizáló) hatásokhoz az elektromos kettősrétegek átlapolásából származó taszító hatáson kívül az utóbbi másfél-két évtizedben a

polimerek adszorpciós rétegeiből eredő (entropikus jellegű) taszító hatást is egyenrangú tényezőként (és már kvantitatív módon) veszik figyelembe [88].

Az elméletet azonban sok irányból érte kritika, már korábban is. Legfőbb hiányossága az, hogy a közeg és a részecske közötti kölcsönhatásokat csak közvetve veszi figyelembe azzal, hogy a vonzási potenciál számításában az összetett *Hamaker*-állandót használja [89]. Nyilvánvaló azonban, hogy a részecske kémiai természetéből fakadó specifikus jellegű közegeggekötést (líoszorpciót) a stabilitás tárgyalásából nem lehet kihagyni, amint arra *Buzágh* évtizedekkel ezelőtti immár klasszikus vizsgálataiban rámutatott [90], és egész munkássága során folyamatosan hangoztatott. Ez fogalmazódik meg *Wolfgang Ostwald*dal közösen alkotott kontinuitás-hipotézisében is [91].

Az utóbbi években közzétett jónéhány vizsgálat eredményei egyértelműen igazolják, hogy egy általános stabilitáselméletnek feltétlenül számolnia kell az említett kölcsönhatással, vagyis másként: a részecskének a (folyékony) közeggel való nedvesíthetőségével. Ezért érthető, hogy az időről-időre napvilágot látó, a kolloidtudomány időszerű feladatait taglaló összefoglalásokból és áttekintésekből [92, 93, 94] sohasem hiányzik a makroszkopikus szilárd felületeknek nedvesíthetőségük általi vizsgálata, mint egyik főirány.

A diszpergált részecske/diszperziós közeg kölcsönhatás szerepére vonatkozó említett eredményekből e helyütt csak kettőt említek. *Findenegg* grafon/n-alkán rendszereken végzett immerzióhő és egyéb mérései alapján egyértelműen igazolta [95], hogy egyrészt tiszta folyadéknak is van tömegtöbblete a részecskefelületen, másrészt hogy a folyadék adszorpciós rétege (a lioszféra) határozott vastagságú és szerkezetű. (Itt meg kell említeni, hogy a *Derjaguin*-féle nedvesítőfilmekhez rendelhető többletpotenciál [96] lényegében ugyanennek a kifejezése, makroszkopikus szilárd felületekre nézve.)

A másik eredmény *Israelachvili* csoportjából származik [97] és szoros kapcsolatban áll a korábban már említettel [77]. A molekulárisan sima szilárd felületek között folyékony közegben meghatározott erő/távolság görbék analízise egyértelműen bizonyította, hogy a felületen keletkezett strukturált folyadékréteg az adhéziót csökkenti, vagyis hozzá taszítási potenciál rendelhető. A lioszorpció tehát ugyanúgy stabilizáló tényező, mint a kettősrétegek átlapolódása, és pedig természetesen nem csupán vizes közegekben, hanem apolárisokban is (amelyekre a DLVO-elmélet alkalmazhatósága eleve kétséges).

Ezeknek a vizsgálatoknak egy általánosabb jelentőségű eredményeként az is kiderült, hogy a *van der Waals*-vonzás távolsággörbéje igen kicsiny (néhány nm-nyi) intervallumon

belül nem folytonos, hanem térben oszcilláló, olyan folyadék esetén, amely ilyen nagyságrendű, gömbszimmetrikus molekulából áll. Az erőgörbe szélső értékei a molekulaátmérő egész számú többszöröseinél lépnek fel. A magyarázat kézenfekvően adódik: ilyen kis távolságokban a folyadék még közelítően sem tekinthető kontinuumnak, és molekulái csak egyszeres, kétszeres stb. tömör illeszkedésű rétegekben való elhelyezkedés esetén jutnak a potenciálgödörbe.

KITEKINTÉS

Az a kivételes alkalom, amely ennek az áttekintő beszámolóknak a lehetőségét megteremtette, kitekintésre is kötelez. A sokféle tájék közül, amelyre kipillantathatunk, talán kettő kívánkozik kiemelésre. Az egyik a nedvesedés és folyadékadhézió széles körű *technológiai–ipari* alkalmazásainak rendkívül gazdag területe. Erről összefoglaló képet nyújt a 2. táblázat, amely külön magyarázatot vagy kiemelést nem igényel, hiszen önmagáért beszél.

Bővebben kell azonban szólni az egész kutatási irányzatnak az *élettudományokhoz* való viszonyáról. Jól ismert, hogy a kolloidkémia és a biológia kapcsolatai mindkét tudomány korai fejlődési szakaszában kialakultak, sőt, a kolloidika és felületkémia számos alapjelenségét (koagulálás, gélképződés, adszorpció stb.) élő rendszerekből nyert anyagokon tanulmányozták ill. fedezték fel. Ez a bensőséges kapcsolat a múlt század utolsó harmadától századunknak mintegy második évtizedéig tartott. Ezután a kapcsolatok nem mélyültek tovább, sőt, olyan szélsőséges vélemények is hangot kaptak, amelyek egyszerűen tagadták, hogy a két tudománynak bármi köze lenne egymáshoz. Ezért szinte jelképes erejű volt, hogy a szakterület egyik legrangosabb folyóiratának, a *Journal of Colloid and Interface*

Science-nek 1946-ban megjelent első füzetében az első cikk nem „hivatásos” kolloidkémikusnak, hanem *Szent-Györgyi Albert*nek a közleménye volt.

A közös érdeklődés – érthetően – csaknem a legutóbbi időkgig az élő rendszerekben előforduló biokolloidokra (fehérjék, szénhidrátok stb.) szorítkozott. Emlékeztetek itt pl. *Buzágh* kollagénra vonatkozó kutatásaira [98]. Az utóbbi évtizedben azonban kibontakozóban van egy, a biofelületekkel, bioadhézióval foglalkozó terület, amelynek már jelentős irodalma is van [99]. Szükségtelen hangsúlyozni azt, hogy az élő szervezet működése nem csak vizes oldatokhoz van kötve, hanem az ezekhez csatlakozó határfelületeken lezajló jelenségekhez is. Az idevágó kutatások sávja a corneát nedvesítő könnyfilm stabilitásától [100] az ízületeket nedvesítő és kenő szinoviális folyadék reológiai viselkedésén át [101] a szervezetekbe vitt prosztetikus anyagok felületi tulajdonságaiig [102] ível. Természetesen kiemelt érdeklődés kíséri a vérlemezkék természetes és idegen eredetű felületeken végbemenő adhézióját [103] és kísérlet történt arra nézve is, hogy a fagocitózist egy nedvesítési termodinamikai keretben tárgyalják [104].

A lehetőségek azonban még korántsem kiaknázottak. Ennek szemléletbeli, módszerek szabta (sőt: nomenklatúrai jellegű) akadályai vannak. A biofizika, különösen a membrántu-

domány példája azonban beszédesen tanúsítja, hogy az együttműködés csak gyümölcsöző és kölcsönösen megtermékenyítő lehet mindkét terület számára.

2. táblázat

NEDVESÍTHETŐSÉGGEL KAPCSOLATOS ELJÁRÁSOK, MŰVELETEK, TECHNOLÓGIÁK

Folyékony bevonatok létesítése adott szilárd felületen

Festés
Nyomtatás
Ragasztás
Kenés
Mártás (zománcozott áruk előállítása)
Burkolás (szigetelés, útépités, padlóbevonás)
Permetezés (növényvédőszer felhordása)

Adott szilárd felület nedvesíthetőségének megváltoztatása

Vízzáró rétegek kialakítása talajban (talajmechanika, vízháztartás szabályozása)
„Vízhatlanítás” (textíliák, bőrök vízlepergető kikészítése, felületek „hidrofobizálása”)
Poláris pigmentek „organo filizálása”
Flotáció
Papirenyvezés

Meglevő folyadék réteg eltávolítása ill. leszorítása

Kőolajkinyerés pórusos közetektől

Nedves anyagok szárítása

Mosás

Közegcsere pigmentdiszpergálásakor („flush” eljárás)

Egyéb

Vegyipari műveletek

(szűrés, extrakció, desztilláció töltetes kolonnákban, folyadékfázisú fluidizáció, filmreaktorok, habkolonnák)

Heterogén műanyagrendszerek (töltőanyag polimerkompozíciók) előállítása

Egyes gyógyszerkészítmények előállítása és alkalmazása (tabletták, szuszpenziók, kenőcsök)

Egyes kozmetikumok alkalmazása (krémek, kenőcsök)

Eppen húsz éve annak, hogy *Buzágh Aladár* örökébe léphettem az általa alapított tanszéken. Most, hogy a 142. közgyűlés bizalmából immár Akadémiánk tagjaként iparkodhatom folytatni munkáját, a volt tanítvány tiszteletével és hálájával emlékezem mesteremre, a kolloidika világhírű magyar művelőjére, aki pályámon elindított és munkámban egy évtizeden keresztül támogatott.

Egyben őszintén köszönöm valamennyi volt és jelenlegi munkatársamnak is hatékony és tevőleges segítségüket. Nevüket az irodalomjegyzék tartalmazza.

IRODALOM

1. SEGNER, J., *Communic. soc. reg. scient. Götting*, 1 301 (1751)
2. YOUNG, TH., *Phil. Trans. Roy. Soc.* 95 65 (1805)
3. LAPLACE, P.: *Mécanique céleste. Supplém. au livre 10* 1 (1806); *Oeuvres* 4 389 (1845)
4. POISSON, M.: *Nouvelle Théorie de l'Action Capillaire*, Paris, 1831
5. GIBBS, W. J., *Trans. Connect. Acad.* 3 343 (1878); *Proc. Amer. Acad.* 16 420 (1881)
6. WOLFRAM, E., *Colloid Polym. Sci.* 260 353 (1982)
7. FREUNDLICH, H.: *Kapillarchemie*. 4. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig, 1930
8. WOLFRAM, E., *Kém. Közl.* 27 383–461 (1967)
9. WOLFRAM, E.: *Kontakt nedvesedés*. (In: *A kémia újabb eredményei*, szerk. Csákvári B., Vol. 5., Budapest, 1971)
10. FOWKES, F. M.–McCARTHY, D. C.–MOSTAFA, M. A., *J. Colloid Interface Sci.* 78 200 (1980)
11. ADAMSON, A. W.–HU, P., *J. Colloid Interface Sci.* 59 605 (1977)
12. SCHELUDKO, A.–TOSHEV, B.–BOGADIEV, B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 72 2815 (1976)
13. SCHULZE, H. J.: *Physikalisch-chemische Elementarvorgänge des Flotationsprozesses*. VEB Deutscher Verlag der Wiss., Berlin 1981
14. WHITE, L. R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 73 390 (1977); FORTES, M. A. *ibid.* 78 101 (1982)
15. ZISMAN, W. A., *Advan. Chem. Ser.* 43 1 (1964)
16. WOLFRAM, E., *Z. phys. Chem. (N.F.)* 44 367 (1965)
17. WOLFRAM, E., *Előadás. III. Int. Kongr. Grenzfl. Stoffe*, Köln, 1960
18. WOLFRAM, E., *Előadás. NDK Kém. Társ. Szimpóziuma*. Weimar, 1960; *Berichte der DAW zu Berlin. Klasse f. Chemie* 6b 802 (1963)
19. LUCASSEN-REYNDERS, E. H., *J. Phys. Chem.* 67 969 (1963)
20. HOLLY, F., in: *Hydrogels for Medical and Related*

- Applications. J. D. Andrade, ed. ACS Symposium Series 31 259 (1975)
21. WOLFRAM, E., Előadás. Kolloid-Gesellschaft 20. ülészaka. Bad-Oeynhausen, 1961
 22. FOWKES, F. M., Ind. Eng. Chem. 56 40 (1964)
 23. TELETZKE, G. F.—SCRIVEN, L. E.—DAVIS, T. D., J. Colloid Interface Sci. 87 550 (1982)
 24. LORD RAYLEIGH, Philos. Mag. 33 209 (1982)
 25. VAN DER WAALS, J. D.—KOHNSTAMM, PH., Lehrbuch der Thermodynamik. Vol. 1., Leipzig, 1908
 26. CHAN, J. W.—HILLIARD, J. E., J. Chem. Phys. 28 258 (1958)
 27. PENG, D. Y.—ROBINSON, D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 59 (1976)
 28. GOOD, R. J.—GIRIFALCO, L. A., J. Phys. Chem. 61 904 (1957); *ibid.* 64 561 (1960)
 29. CHAN, J. W., J. Chem. Phys. 66 3667 (1977)
 30. WU, S., J. Adhesion, 5 39 (1973)
 31. KAELBLE, D. H. Physical Chemistry of Adhesion. Wiley, New York, 1971
 32. LŐRINC, A.—SZTERJOPULOSZ, K.—WOLFRAM, E., Kémiai Közl. 42 224 (1974)
 33. WOLFRAM, E.—SZTERJOPULOSZ, K., Magyar Kém. Folyóirat 82 438 (1976); Acta Chim. Hung. 92 157 (1977)
 34. WOLFRAM, E., Croat. Chem. Acta 45 125 (1973)
 35. WOLFRAM, E.—BOROSS-VARGHA, É., Fortschr. Kolloide u. Polymere 55 143 (1971)
 36. LUNKENHEIMER, K.—HEILIG, A., Z. phys. Chem. Leipzig, 263 593 (1982)
 37. WOLFRAM, E., Akad. doktori ért., Budapest, 1966.
 38. ELTON, G. A. H., Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act. London, 3 161 (1957)
 39. WOLFRAM, E., Kolloid-Z. u. Z. Polymere 211 84 (1966)
 40. BISIO, P. D.—CARTLEDGE, J. G.—KEESOM, W. H.—RADKE, C. J., J. Colloid Interface Sci. 78 225 (1980)
 41. NEUMANN, A. W., Adv. Colloid Interface Sci. 4 105 (1974)
 42. NEUMANN, A. W., in: Wetting, Spreading and Adhesion (ed. J. F. Padday), Acad. Press, London, 1978 pp. 3–36

43. SULLIVAN, D. E., *J. Chem. Phys.* **74** 2604 (1981)
44. JOHNSON, R. E. Jr.—DETTRE, R. H., *J. Phys. Chem.* **68** 1744 (1964); *Adv. Chem. Ser.* **43** 112 (1964)
BAYRAMLI, E.—VAN DE VEN, TH, G. M.—MASON, S. G., *Canad. J. Chem.* **59** 1954, 1961 (1981)/ *Colloids Surf.* **3** 131 279 (1981)
45. MACDONGELL, G.—OCKRENT, C., *Proc. Roy. Soc. A180* 151 (1942)
ROSANO, H. L., *Compt. rend.* **232** 488 (1951)
46. BUZÁGH, A.—WOLFRAM, E., *Kolloid-Z.* **149** 125 (1956)
WOLFRAM, E., *Magyar Kém. Folyóirat* **64** 258 (1958); *J. Colloid Sci.* **16** 195 (1961)
47. WOLFRAM, E., *Kolloid-Z., Z. Polymere*, **182** 75 (1962)
48. DUPRÉ, A., *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris, 1869
49. MOILLIET, J. L., *J. Colloid Interface Sci.* **32** 165 (1970)
50. PÁSZLI, I., megjelenés előtt
51. WOLFRAM, E.—FAUST, R., in: *Wetting, Spreading and Adhesion* (ed. J. F. Padday), Acad. Press, London, 1978 pp. 213—226
52. PEASE, D. C., *J. Phys. Chem.* **49** 107 (1945)
53. BROWN, R. A., ORR, F. M. Jr. — SCRIVEN, L. E., *J. Colloid Interface Sci.* **73** 76 (1980)
54. WOLFRAM, E.—FAUST, R., *Ann. Univ. Budapestin. Sect. Chim.* **15** 151 (1980)
FAUST, R., *Egyet. dokt. ért.*, Budapest, 1978.
55. WOLFRAM, E., *Proc. 2nd. Int. Congr. Surf. Act., Cologne*, **2** 435 (1960)
56. LAMB, R. N.—FURLONG, D. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* **78** 61 (1982)
57. CASSIE, A. B. D., *Discuss. Faraday Soc.* **3** 11 (1948)
BAXTER, S., *Nature* **165** 198 (1950)
58. WOLFRAM, E., *Kolloid-Z.* **173** 73 (1960)
59. WOLFRAM, E.—BÁN, S.—LACZKOVICH, L., *Proc. 6th Int. Congr. Surf. Act., Zürich*, **2** 761 (1973)
60. BÁN, S., *Egyet. dokt. ért.* Budapest, 1976.
61. WOLFRAM, E., *Proc. Int. Conf. Chem. Interf. Rovinj*, **137** (1973)

62. PINTÉR, J.—BÁN, S.—WOLFRAM, E., Proc. 7th Int. Congr. Surf. Act. Moscow, Vol. II/2. pp. 682–690 (1978)
63. FISHER, R. A., J. Agr. Sci. 16 492 (1926)
64. PADDAY, J. F., Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 269 265 (1971)
65. FETSKO, J. M.—YOUNG, D. E.—ZETTLEMOYER, A. C., Adv. Print. Sci. Techn. 3 169 (1964)
66. GILLESPIE, T.—SETTINERI, W. J., J. Colloid Interface Sci. 24 199 (1966)
GILLESPIE, T.—ROSE, G. D. *ibid.* 26 246 (1968)
CROSS, N. L.—PICKNETT, R. G., *ibid.* 26 247 (1968)
67. PRINCEN, H. M., J. Colloid Interface Sci. 26 253 (1968)
DERJAGUIN, B. V., *ibid.* 26 253 (1968)
68. WOLFRAM, E.—PINTÉR, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 100 443 (1979)
69. WOLFRAM, E.—PINTÉR, J., Croat. Chem. Acta 53 341 (1980)
70. WOLFRAM, E.—PINTÉR, J.—ÖTVÖS—PAPP, E., Progr. Colloid Polym. Sci. 67 99 (1980)
71. PINTÉR, J.—WOLFRAM, E., VIth Europ. Conf. "Chemistry of Interfaces", Várna, 1978
72. WOLFRAM, E., Ann. Univ. Budapestin, Sect. Chim. 6 77, 83, 95 (1964)
73. PINTÉR, J., Egyet. doktori ért., Budapest, 1980.
74. BOUCHER, E. A.—EVANS, M. J. B.—McGARRY, S., J. Colloid Interface Sci. 89 154 (1982)
75. DE BISSCHOP, F. R. E.—RIGOLE, W. J. L., J. Colloid Interface Sci. 88 117 (1982)
76. CAPES, C. E., Ind. Eng. Chem. Fundam. 19 312 (1980)
ELBIRLI, B.—VERGARA—EDWARDS, L.—COUGHLIN, R. W., J. Colloid Interface Sci. 87 18, 31 (1982)
SCHUBERT, H., Chemie Ing. Techn. 45 396 (1973)
77. ISRAELACHVILI, J. N.—ADAMS, G. E., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 74 975 (1978)
ISRAELACHVILI, J. N.—PASHLEY, R. M., Colloids Surf. 2 169, 287 (1981)
ISRAELACHVILI, J. N.—PEREZ, E.—TANDON, R. K., J. Colloid Interface Sci. 78 260 (1980)

- FISHER, R. L.—ISRAELACHVILI, J. N., *Chem. Phys. Letts.* 76 325 (1980)
78. Ö. PAPP, E.—SZENDER, L., *Műszerügyi Méréstechn. Közl.* 1981, pp. 19–26
79. SUMM, B. D.—PINTÉR, J.—WOLFRAM, E.—STERGIOPOULOS, CHR., *Kolloidnűj Zs.* 43 601 (1981)
80. WOLFRAM, E.—PINTÉR, J.—ÖTVÖS—PAPP, E.—KISS, É., in: *Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication* (ed. J. M. Georges), Elsevier, 1982, pp. 85–96
81. WOLFRAM, E.—EKLER, ZS.—PINTÉR, J., *Ann. Univ. Budapestin, Sect. Chim.* 15 199 (1979)
82. ÖTVÖS—PAPP, E., *Diplomamunka*, 1979.
WOLFRAM, E., 31. *Hauptvers. der Kolloid—Ges. Ulm*, 1981
83. LEVICS, V. G., *Fizikai-kémiai hidrodinamika. Akad. Kiadó, Budapest*, 1958.
84. KISS, É., *Egyet. dokt. ért.*, Budapest, 1982.
85. KISS, É.—PINTÉR, J.—WOLFRAM, E., *Colloid Polym. Sci.* 260 808 (1982)
86. DERJAGUIN, B. V., *Trans. Faraday Soc.* 36 730 (1940)
DERJAGUIN, B. V.—LANDAU, L., *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 14 633 (1941)
87. VERWEY, E. J. W., OVERBEEK, J. TH. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948
88. VINCENT, B.—WHITTINGTON, S. G., in: *Surface and Colloid Science* (ed. E. M. Matijević) Vol. 12, Plenum, New York, 1982, pp. 1–117
89. SONNTAG, H.—STRENGE, K., *Koagulation und Stabilität disperser Systeme. VEB Deutscher Verlag der Wiss. Berlin*, 1970
90. BUZÁGH, A., *Kolloid—Z.* 47 370 (1929); 51 105, 230 (1930); 52 46 (1930); 53 294 (1930); 79 156 (1937)
91. BUZÁGH, A., *Kolloidika II/1. Tankönyvkiadó*, 1949.
92. OVERBEEK, J. TH. G., *Chem. Britain* 6 370 (1973); *Colloid Science, London: SRC.* 1972
93. KITCHENER, J. A., *Chem. Britain* 13 105 (1977)
94. EVERETT, D. H., *Chem. Britain* 4 390 (1968)
95. FINDENEGG, G. H., *J. Colloid Interface Sci.* 59 301 (1977)

96. DERJAGUIN, B. V.—CHURAEV, N. V., *Progr. Surface Membr. Sci.* 14 69 (1981)
97. ISRAELACHVILI, J. N., *Adv. Colloid Interface Sci.* 16 31 (1982)
98. BUZÁGH, A., *MTA Kém. Tud. Oszt. Közl.* 2 79 (1952); *Kolloid-Z.* 101 149 (1942); *ibid.* 169 72 (1960)
BUZÁGH, A.—SZÖNYI, J., *Kolloid-Z.* 174 149 (1961)
99. STACKPOLE, W. CHR., *Progr. Surf. Membr. Sci.* 12 1–182 (1978)
100. LIN, S. P.—BRENNER, H., *J. Colloid Interface Sci.* 89 226 (1982)
101. SILBERBERG, A., in: *Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication* (ed. J. M. Georges), Elsevier, Amsterdam, 1982, pp. 797–809
102. HOLLY, F.—REFOJO, M. F., *J. Biomed. Res.* 9 315 (1975)
103. VAN OSS, C. J.—GOOD, R. J.—NEUMANN, A. W.—WIESER, J. D.—ROSENBERG, P., *J. Colloid Interface Sci.* 59 505 (1977)
104. ABSOLOM, D. R.—FRANCIS, D. W.—ZINGG, W.—VAN OSS, C. J.—NEUMANN, A. W., *J. Colloid Interface Sci.* 85 168 (1982)

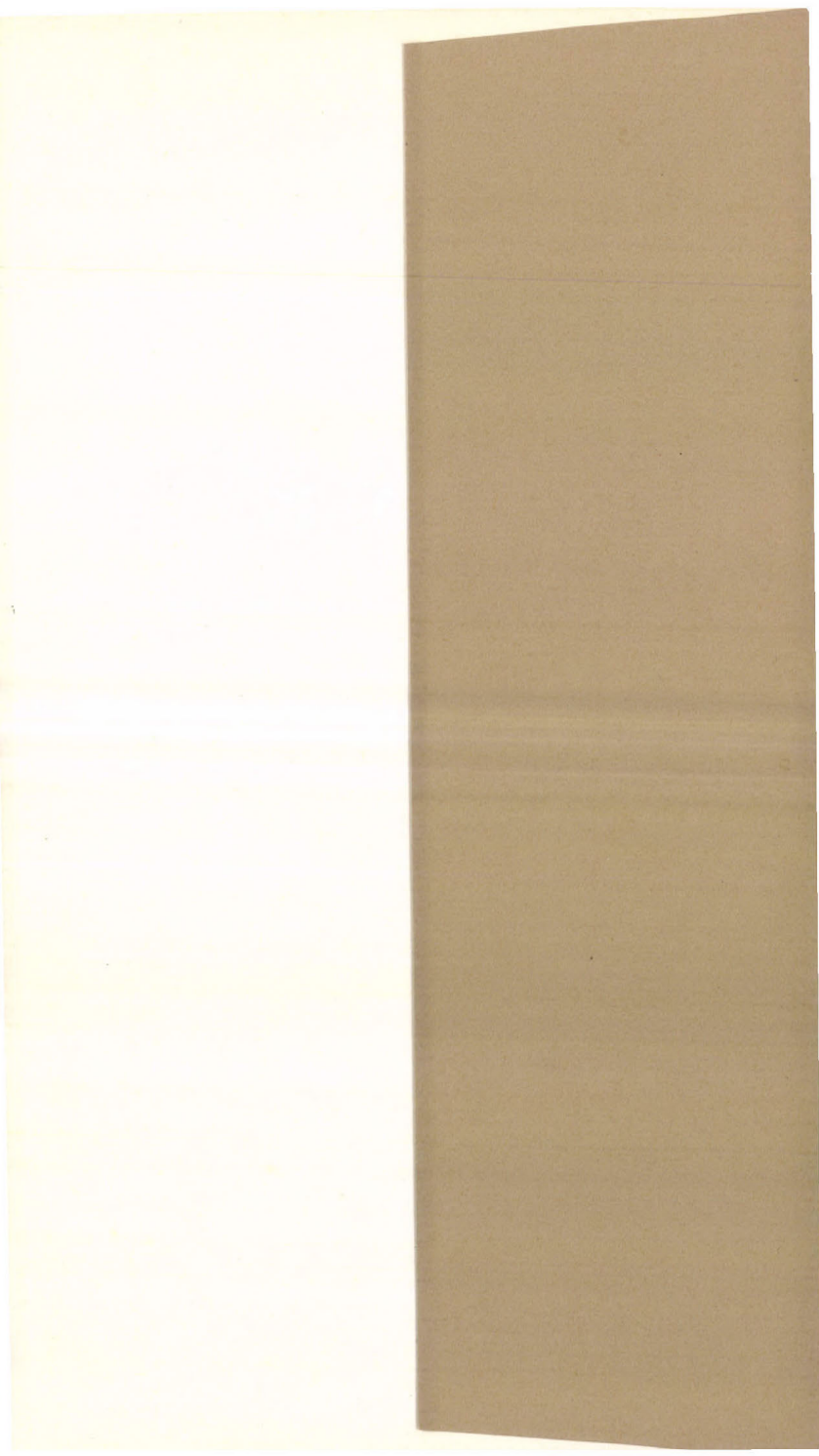
A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója
szerkesztésért felelős: Klaniczay Júlia – Műszaki szerkesztő: Érdi Júlia

A tipográfia és a kötésterv Löblin Judit munkája

Terjedelem: 2,96 (A/5) ív

AK 1553 k 8486

3.12652 Akadémiai Kiadó és Nyomda – Felelős vezető: Hazai György



Ára: 14, - Ft