

Ж 13050

1221

1988.50.4.

ISSN 0023-2912

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том L

Выпуск 4



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

1988

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КОЛЛОИДНЫЙ  
ЖУРНАЛ

ЖУРНАЛ ФИЗИКОХИМИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ  
И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ОСНОВАН В 1935 г., ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

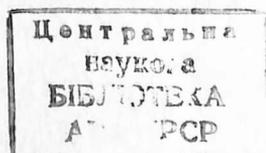
ТОМ I

Выпуск 4

ИЮЛЬ — АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1988



Главный редактор **Б. В. ДЕРЯГИН**

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

**АХМЕДОВ К. С., ДУХИН С. С., КРУГЛЯКОВ П. М.,  
КУЛЕЗНЕВ В. Н. (зам. главного редактора), ЛИШТВАН И. И.,  
МИРОШНИКОВ Ю. П. (ответственный секретарь), МУЛЛЕР В. М., НЕЙМАН Р. Э.,  
НЕРПИН С. В., ОВЧАРЕНКО Ф. Д., ПЕРЦОВ Н. В., РУСАНОВ А. И.,  
СУТУГИН А. Г., ТРАПЕЗНИКОВ А. А., ФЕДОСЕЕВ Д. В.,  
ФРИДРИХСБЕРГ Д. А., ЧУРАЕВ Н. В.,  
ЩУКИН Е. Д. (зам. главного редактора)**

**Адрес редакции:**

**103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21, тел. 227-20-18**

**Зав. редакцией М. Ф. КУЗЬМИЧЕВА**

УДК 541.18 : 538.122

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТОЯНИЕ  
ГРАНИЧНОГО И ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЕВГорбачук И. Т., Дущенко В. П., Сергиенко В. П.,  
Коцюба Р. М.

Получены экспериментальные зависимости скорости ( $v_{э.о}$ ) и коэффициента электроосмоса ( $K_{э.о}$ ), а также  $\zeta$ -потенциала от температуры ( $T$ ) в диапазоне 278—353 К для бидистиллированной воды ( $\kappa_v = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при 293 К) и растворов  $10^{-5}$ — $10^{-3} \text{ N KCl}$ , протекающих через жесткий пористый стеклянный фильтр под действием постоянных электрических полей напряженностью  $4 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$  и  $20 \cdot 10^3 \text{ В/м}$ .

Обнаружена сильная зависимость  $\zeta(T)$ . В пределах 278—303 К происходит резкий рост  $\zeta$ , а при 338—343 К и выше  $\zeta$ -потенциал не изменяется. С ростом концентрации KCl изменение  $\zeta$  с  $T$  уменьшается. Полученные зависимости  $v_{э.о}(T)$  и  $\zeta(T)$  объясняются как изменениями с температурой объемных значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и вязкости  $\eta$  дисперсионной среды, так и структурными изменениями ее на границе фаз в пределах двойного электрического слоя.

Экспериментальные данные [1] указывают на то, что у лиофильных твердых поверхностей ассоциированные жидкости образуют граничные слои с измененными физико-химическими характеристиками. Однако вопрос о структуре и протяженности граничных слоев к настоящему времени до конца не решен. Если наличие тонких структурированных слоев не вызывает сомнений, то предположение о существовании таких пристенных слоев значительной толщины является спорным [2].

На границе твердой и жидкой фаз возникает также двойной электрический слой (ДЭС). Так как протяженность ДЭС может быть значительной, то естественно предположить, что граничные слои влияют на его структуру и свойства. Наличием на границе фаз двойного электрического слоя обусловлены электрокинетические явления, поэтому экспериментальное исследование их в условиях изменяющихся параметров ДЭС может дать определенную информацию о взаимосвязи граничного и двойного электрического слоев.

Исследования электрокинетических явлений обычно проводят в изотермических условиях, и это требование является необходимым для корректного определения основного электрокинетического параметра, дзета-потенциала  $\zeta$ . В уравнениях, на основании которых рассчитывают  $\zeta$ -потенциал, обычно принимают, что значения динамической вязкости  $\eta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  соответствуют объемным их значениям, хотя известно, что эти параметры могут существенно изменяться в пределах ДЭС под действием поверхностных сил твердой фазы [3]. Поскольку  $\eta$  и  $\epsilon$  зависят от температуры ( $T$ ), то и электрокинетические явления также должны показывать определенную температурную зависимость. Исследуя зависимость  $\zeta(T)$  с учетом изменения объемных значений  $\eta$  и  $\epsilon$  от температуры, можно судить о наличии граничных слоев и их протяженности.

В данной работе исследован электроосмотический массоперенос бидистиллированной воды ( $\kappa_v = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при 293 К) и растворов электролитов  $10^{-5}$ — $10^{-3} \text{ N KCl}$  через жесткий пористый стеклянный фильтр (шоттовский фильтр ПОР 16) в температурном интервале 278—353 К при напряженностях постоянного электрического поля  $4 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot$

$\cdot 10^3$ ,  $20 \cdot 10^3$  В/м. Пористый стеклянный фильтр перед экспериментом в течение 5 ч протравливали азотной кислотой и промывали дистиллированной водой до постоянного сопротивления. Средний гидравлический радиус пор  $3,3 \cdot 10^{-6}$  м, общая пористость 32%. Растворы электролитов приготавливали на бидистиллированной воде, уравновешенной с воздухом. Соль KCl дважды перекристаллизовывали.

Экспериментальные измерения проведены на лабораторной электроосмотической установке, измерительная ячейка (рис. 1) которой изготовлена из химически «инертного» по отношению к исследуемым жидкостям фторопласта-4. Это обеспечивало чистоту и постоянство ионного состава дисперсионной среды, а также из-за низкой удельной электропроводности фторопласта-4 (порядка  $10^{-19}$ — $10^{-22}$  Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ ) на образце создавалось близкое к однородному электрическое поле.

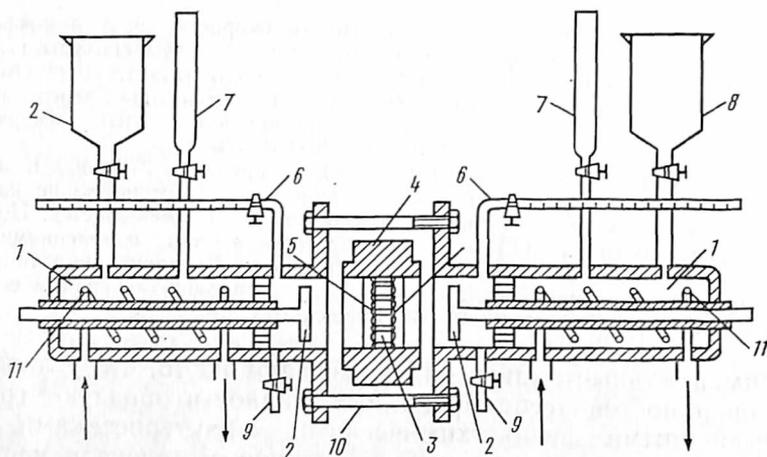


Рис. 1. Схема электроосмотической ячейки. Пояснение в тексте

Ячейка состоит из двух одинаковых резервуаров 1. Симметричное строение ячейки устраняет возможное образование градиента давления жидкости на мембране. Для уменьшения теплообмена рабочей жидкости с окружающей средой стенки резервуаров при толщине порядка  $1 \cdot 10^{-2}$  м дополнительно теплоизолировали кожухом из пенопласта. Во внутрь резервуаров введены подвижные токонесущие электроды 2. Возможность изменения расстояния между электродами позволяет проводить исследования с мембранами различной толщины. Пористую мембрану 3 запрессовывали в съемной обойме 4. Для контроля падения напряжения на мембране вплотную к ней с обеих сторон вмонтированы пористые никелевые электроды 5. В резервуары 1 введены съемные калиброванные отсчетные капилляры 6 диаметром  $1 \cdot 10^{-3}$  м с ценой деления  $5 \cdot 10^{-9}$  м $^3$ . Наличие двух отсчетных капилляров, расположенных на одном уровне, позволяет обеспечить достаточно высокую точность отсчета объема перенесенной жидкости путем измерения электроосмотического переноса в двух направлениях с последующим усреднением полученных результатов. Отсчетные капилляры при необходимости заменяли пузырьковым отсчетным устройством. В резервуары 1 введены также мерные бюретки 7, позволяющие измерять величину электроосмотического поднятия и осуществлять фильтрацию раствора через пористый образец, а также сосуды 8 и краны 9 для заполнения ячейки дисперсионной жидкостью и ее опорожнения по окончании опыта.

С помощью стяжек 10 резервуары 1 соединяли с обоймой 4 и плотно сжимали. Для термостатирования и поддержания необходимой температуры в каждый резервуар введены медные змеевики 11, выходы которых подсоединены к ультрагермомостату U-10. Для лучшей теплоотдачи змеевики введены непосредственно в испытываемую жидкость. Это обес-

печивает сравнительно быстрое установление изотермических условий по всему объему жидкости, заполняющей резервуары 1. Для предотвращения контакта спиральных металлических трубок с рабочей жидкостью они изолированы тонкой фторопластовой пленкой. Для измерения температуры и контроля отсутствия градиента температур на мембране по обе ее стороны в жидкость введены дифференциальные термодары. После заполнения прибора дисперсионной средой и установления необходимой температуры от стабилизированного источника питания Б5-50 на электроды 2 подавали напряжение и по перемещению менисков жидкости в отсчетных капиллярах определяли объемную скорость электроосмоса.

Для исключения влияния гидродинамического сопротивления капилляров на результат измерений отсчет при всех температурах производили при одном и том же начальном положении менисков, задаваемом с помощью кранов 9. Время переноса определенного объема жидкости измеряли фиксацией электронным секундомером моментов прохождения мениском соответствующих делений шкалы отсчетного капилляра при прямом и обратном направлениях тока с последующим усреднением. Отсчет объема перенесенной жидкости начинали спустя небольшое время, необходимое для установления стационарного ламинарного течения в порах мембраны. При проведении опытов уделяли внимание контролю чистоты деталей прибора и постоянства характеристик дисперсионной среды.

Перед тем, как интерпретировать полученные экспериментальные результаты, проанализируем вначале, как изменяются с температурой некоторые характеристики жидкой, твердой фаз и ДЭС.

В таблице представлены значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , коэффициента динамической вязкости  $\eta$  и удельной электропроводности воды и раствора  $10^{-4} N KCl$  в зависимости от температуры  $T$ . Значения  $\epsilon$  определяли с помощью измерителя  $L$  и  $C$  E12-1A на частоте  $4 \cdot 10^5$  Гц. Величины  $\eta$  измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-3 с радиусом капилляра  $0,91 \cdot 10^{-3}$  м. Полученные результаты сравнивали со справочными табличными данными.

При изменении температуры в пределах 274–353 К отношение  $\epsilon/\eta$  (рис. 2) увеличивается в  $\sim 4$  раза. Эти изменения учитывали при интерпретации характера зависимости  $\xi(T)$ .

Температурная зависимость основных характеристик дисперсионной среды

T, К	$\epsilon$	$\eta \cdot 10^4$ , Па·с	$\sqrt{\epsilon T}$	$\kappa \cdot 10^4$ , Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$	
				H <sub>2</sub> O	$10^{-4} N KCl$
274	87,46	16,7	154,8	—	—
277	86,28	15,3	154,6	0,9	9,9
278	85,98	14,9	154,6	1,0	10,6
280	85,10	14,1	154,4	1,1	11,4
283	84,00	13,2	154,2	1,3	14,2
288	82,20	11,4	153,9	1,6	17,0
293	80,16	10,0	153,3	1,9	21,8
298	78,60	8,8	153,1	2,1	26,0
303	76,58	7,8	152,4	2,2	29,5
308	75,20	7,0	152,2	2,7	35,0
313	73,16	6,2	151,4	3,0	36,0
318	71,70	5,6	151,0	3,4	39,7
323	69,88	5,0	150,3	3,4	45,4
328	68,10	4,6	149,5	3,7	51,0
333	66,76	4,1	149,1	4,3	53,9
338	64,60	3,8	147,8	4,3	58,0
343	63,76	3,4	147,9	4,6	64,2
353	61,70	3,0	147,6	—	70,0

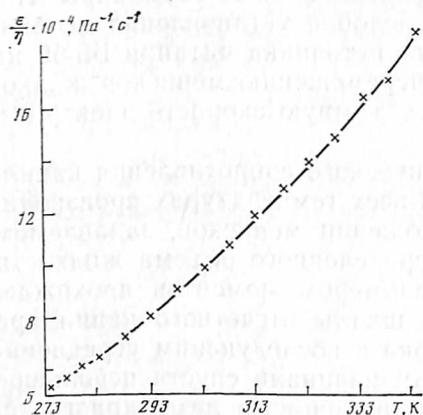


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость отношения  $\epsilon/\eta$  от температуры  $T$

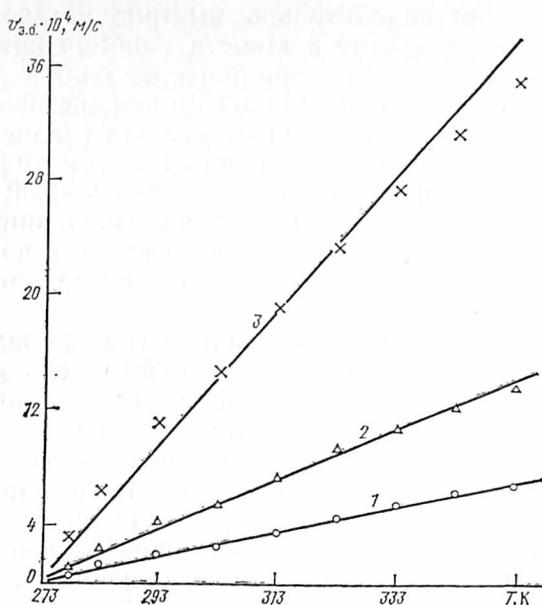


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость линейной скорости электроосмоса  $v_{э.о}$  от температуры  $T$  при различных напряженностях электрического поля  $E$ :  $4 \cdot 10^3$  (1),  $8 \cdot 10^3$  (2),  $20 \cdot 10^3$  В/м (3)

При условии  $\chi a \gg 1$  расчет  $\zeta$ -потенциала проводят по формуле Смолуховского ( $\chi$  — обратная толщина дебаевского радиуса экранирования,  $a$  — средний размер пор):

$$v_{э.о} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} E \quad (1)$$

где  $v_{э.о}$  — линейная скорость электроосмоса,  $E$  — напряженность электрического поля.

Отношение  $(v_{э.о}/E) = K_{э.о}$  называют коэффициентом электроосмоса. Тогда

$$K_{э.о} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} \quad (2)$$

Измеряя зависимость  $K_{э.о}(T)$  и учитывая изменение  $\epsilon/\eta(T)$ , рассчитывают  $\zeta(T)$ . Эти изменения  $\zeta(T)$  могут быть обусловлены несколькими причинами: изменениями толщины ДЭС, величины поверхностного заряда и изменениями толщины граничного слоя жидкости с повышенной вязкостью. Как известно,  $\zeta$ -потенциал характеризует подвижную часть диффузной ионной атмосферы ДЭС, протяженность которой также зависит от  $T$ . Толщину ДЭС определяют по формуле Гуи

$$\delta = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon R T}{2 F^2 \sum c_i z_i^2}} \quad (3)$$

Подставив значения констант, можно записать

$$\delta = 2,81 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{\epsilon T}{\sum c_i z_i^2}} \text{ (м)} \quad (4)$$

где  $c_i$  — концентрация носителей заряда  $i$ -й компоненты,  $z_i$  — их валентность.

Из таблицы видно, что  $\sqrt{\epsilon T}$  в пределах 274–353 К незначительно уменьшается (на 4,6%).

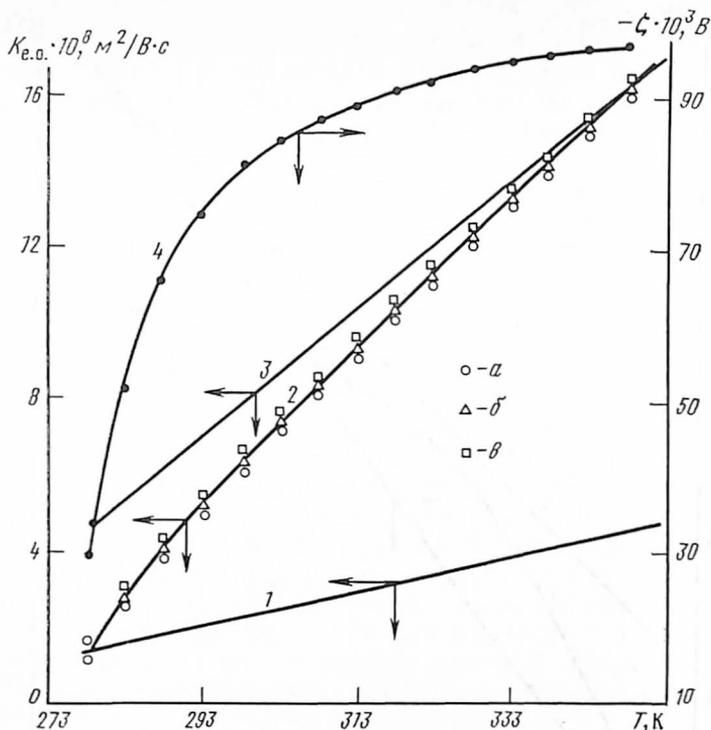


Рис. 4. Зависимость  $K_{v.o.}(T)$  и  $\zeta(T)$  для системы вода—стеклянный фильтр: расчетные кривые  $K_{v.o.}(T)$  при  $\zeta=27 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $97 \cdot 10^{-3}$  В (3) с учетом зависимости  $\epsilon/\eta(T)$ ; 2—экспериментальная кривая  $K_{v.o.}(T)$ ;  $E=4 \cdot 10^3$  (а);  $8 \cdot 10^3$  (б);  $20 \cdot 10^3$  В/м (в); 4—зависимость  $\zeta(T)$

Об изменениях концентраций носителей заряда в зависимости от  $T$  можно судить по удельной объемной электропроводности жидкой среды. Удельная электропроводность прямо пропорциональна концентрации и подвижности ионов, а подвижность в свою очередь обратно пропорциональна вязкости  $\eta$ . Из таблицы видно, что удельная объемная электропроводность  $\kappa_v$  жидких сред с ростом температуры в пределах 274—353 К возрастает. Примерно во столько же раз при этом уменьшается  $\eta$ . Отсюда можно заключить, что в указанном температурном интервале изменения электропроводности жидких сред преимущественно обусловлены изменениями с  $T$  динамической вязкости  $\eta$ , а концентрация носителей заряда изменяется мало, во всяком случае — не уменьшается. Из проведенного анализа можно сделать вывод, что толщина ДЭС в температурном интервале 274—353 К существенно не изменяется и это не должно приводить к заметным изменениям величины  $\zeta$ -потенциала.

Поверхностный заряд в стеклянных мембранах обусловлен диссоциацией поверхностных групп (гидроксильных) [4]. Изменения температуры в сравнительно небольшом интервале не должны существенно влиять на диссоциацию, а значит, и на изменение поверхностного заряда. Этот вывод подтверждается также и характером зависимости  $\zeta(T)$  в опытах. Таким образом, мы приходим к выводу, что изменения с  $T$  толщины ДЭС и величины потенциалопределяющего заряда твердой фазы не могут существенно влиять на характер зависимости  $\zeta(T)$ . Остается лишь допустить, что причиной изменений  $\zeta(T)$  может быть наличие граничных слоев воды с повышенной ньютоновской вязкостью [1], толщина которых изменяется с изменением  $T$ , что и обуславливает соответствующие изменения  $\zeta(T)$ .

На рис. 3 представлены кривые  $v_{v.o.}(T)$ , полученные при  $4 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$ ,  $20 \cdot 10^3$  В/м. Зависимости эти линейные и указывают на отсутствие эф-

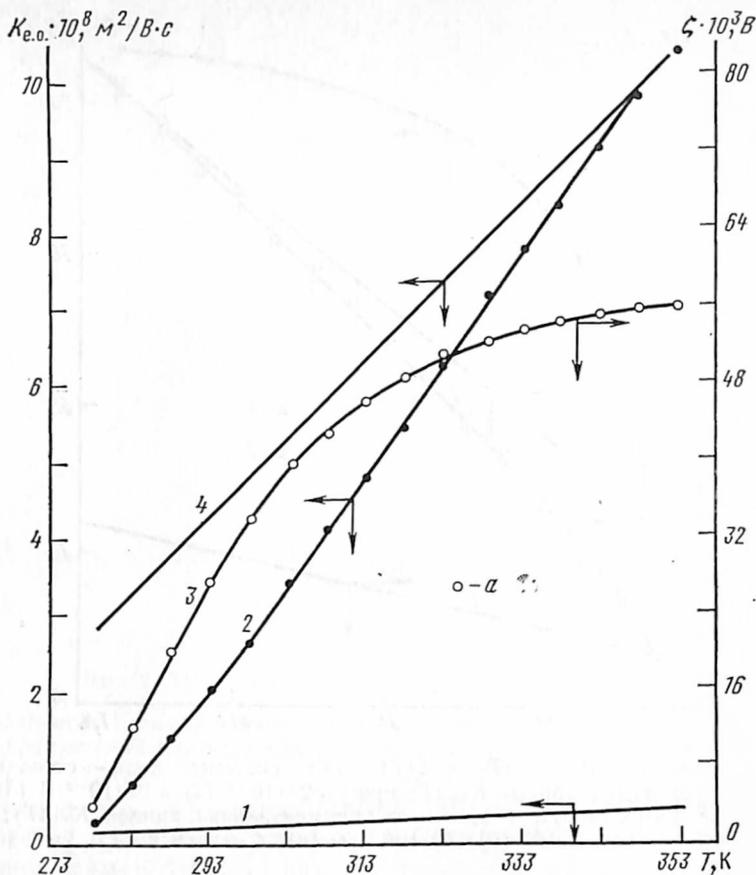


Рис. 5. Зависимость  $K_{a.o}(T)$  и  $\zeta(T)$  для раствора  $10^{-4}$  N KCl: 1 — расчетная кривая  $K_{a.o}(T)$  при  $\zeta = 4 \cdot 10^{-3}$  В (1) и  $56 \cdot 10^{-3}$  В (4) с учетом зависимости  $\epsilon/\eta(T)$ ; 2 — экспериментальная кривая  $K_{a.o}(T)$  при  $E = 8 \cdot 10^3$  В/м; 3 — зависимость  $\zeta(T)$

ффектов более высокого порядка в функции  $T$ . С повышением температуры электроосмотический массоперенос растет. При  $T \rightarrow 273$  К  $v_{a.o} \rightarrow 0$ .

На рис. 4 представлены кривые  $K_{a.o}(T)$  и  $\zeta(T)$ . Экспериментальная кривая 2 получена при  $E$ , равных  $4 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$ ,  $20 \cdot 10^3$  В/м. Как видно, значения  $K_{a.o}(T)$  при разных  $E$  мало отличаются. Это можно объяснить тем, что примененные значения  $E$  лишь незначительно влияют на состояние граничных слоев в пределах ДЭС. При этом более высокие  $E$  приводят соответственно к более интенсивному электроосмотическому массопереносу, что может быть связано с вовлечением дополнительного заряда противоионов диффузной части ДЭС. В температурном интервале 278–303 К наблюдается явно выраженный нелинейный характер  $K_{a.o}(T)$ . В более высокой области температур эта зависимость приближается к линейной. Кривые 1 и 3 построены для сравнения на основании уравнения (2) только с учетом изменения  $\epsilon/\eta$  при постоянном  $\zeta$ , соответственно равном  $27 \cdot 10^{-3}$  и  $97 \cdot 10^{-3}$  В. Эти значения  $\zeta$  рассчитаны по величине  $K_{a.o}$  при 278 и 343 К.

Расчитанные по уравнению (2) на основании экспериментальных данных  $K_{a.o}(T)$  значения  $\zeta$ -потенциала с учетом зависимости  $\epsilon/\eta(T)$  представлены кривой 4. Как видно, в интервале 278–303 К  $\zeta$ -потенциал быстро растет от  $27 \cdot 10^{-3}$  до  $85 \cdot 10^{-3}$  В. Далее изменение  $\zeta(T)$  замедляется и при 338 К становится практически постоянным ( $\zeta = 97 \cdot 10^{-3}$  В). При этом наблюдается дальнейший рост  $K_{a.o}$  с ростом  $T$ , но полностью за счет увеличения отношения  $\epsilon/\eta$ . Если принять, как указывалось ра-

нее, что толщина ДЭС и величина поверхностного заряда в температурном интервале 274–353 К изменяются мало, то столь значительный рост  $\zeta$ -потенциала может быть объяснен только уменьшением толщины граничного слоя воды с повышенной вязкостью. Это может быть обусловлено разрушением с ростом  $T$  структурированных граничных слоев жидкости и ростом в результате этого эффективного заряда диффузной части ДЭС. Аналогичные исследования проведены также для растворов  $10^{-5}$ – $10^{-3}$   $N$  KCl. Для сравнения на рис. 5 представлены кривые зависимости  $K_{e.o.}(T)$  и  $\zeta(T)$  только для  $10^{-3}$   $N$  KCl. Как видно, характер этих зависимостей аналогичен представленным на рис. 4 зависимостям для чистой воды. Однако изменения  $\zeta(T)$  менее выражены. Из экспериментальных измерений зависимости  $\zeta(T)$  для различных концентраций KCl можно заключить, что увеличение концентрации электролита приводит к уменьшению электроосмотического массопереноса для соответствующих значений  $T$ . Это указывает на то, что с ростом концентрации носителей заряда в объеме жидкой среды влияние граничных слоев на состояние ДЭС и соответственно на электроосмос ослабляется.

Таким образом, исследования изменения  $\zeta$ -потенциала с температурой несут информацию об изменениях структуры воды в тонких порах, что выражается в изменении электроосмотического массопереноса. Проводя исследования зависимости  $\zeta(T)$  для различных жидких сред в достаточно широком интервале  $T$ , можно судить о наличии и состояниях граничных слоев, а также об их влиянии на двойной электрический слой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. С. 194.
2. Духин С. С., Яроцук А. Э. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 5. С. 884.
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Зорин Э. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 8. С. 1706.
4. Чураев Н. В. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 112.

Киевский педагогический институт  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
5.V.1986

#### INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE STATE OF THE BOUNDARY AND DOUBLE ELECTRIC LAYERS

Gorbachuk I. T., Dashchenko V. P., Sergienko V. P.,  
Kotsyuba R. M.

#### Summary

The experimental dependences of the velocity ( $v_{e.o.}$ ), the electroosmosis coefficient ( $K_{e.o.}$ ), and the  $\zeta$ -potential on temperature ( $T$ ) in the range of 278 to 353° K for bidistilled water ( $\kappa_v = 1.9 \cdot 10^{-1}$  Ohm $^{-1} \cdot m^{-1}$  at 293° K), and the  $10^{-5}$  to  $10^{-3}$   $n$ KCl solutions flowing through a rigid, porous, glass filter (the POR 16 type Schott filter) under the effect of permanent electric fields having the intensity ( $E$ ) of  $4 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$ , and  $20 \cdot 10^3$  V/m. The strong dependence of  $\zeta(T)$  was detected. A drastic growth of the value of  $\zeta$  is observed within the temperature range of 278 to 303° K, whereas the  $\zeta$ -potential does not change at  $T$  of about 338 to 343° K. Variation in the value of  $\zeta$  with  $T$  decreases as the concentration of KCl increases. The obtained dependences of  $v_{e.o.}(T)$  and  $K_{e.o.}(T)$  are attributable both to changes in the temperature dielectric permittivity  $\epsilon$  and the viscosity  $\eta$  and to the structural changes in the dispersion medium on the interface within the range of an electric double layer.