

53
Г67

666/—

На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

ГОРБАЧУК Иван Тихонович

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ
В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ
И ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

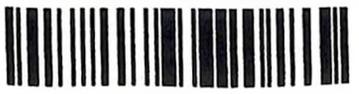
01.04.15 — МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НБ НПУ

імені М.П. Драгоманова

Київ — 1974



100310952

53

Гор

На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

ГОРБАЧУК Иван Тихонович

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ
В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ
И ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

01.04.15 — МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев — 1974

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького.

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор ДУХИН С. С.,
кандидат физико-математических наук,
доцент ДУШЕНКО В. П.

О ф и ц и а л ь н ы е о п п о н е н т ы :

1. Доктор физико-математических наук МАРТЬНОВ Г. А.
2. Доктор химических наук, профессор ДЕЙНЕГА Ю. Ф.

Ведущее предприятие - Институт технической теплофизики
АН УССР.

Автореферат разослан 10. V 1974 года.
Защита диссертации состоится 12. VI 1974 г.
на заседании Ученого Совета физико-математического факультета
Киевского государственного педагогического института
им. А. М. Горького в 14 часов, ауд. 431 / 252030,
Киев - 30, ул. Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
и н с т и т у т а .

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
КАНДИДАТ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК
ДОЦЕНТ

И. И. ТЫЧИНА

Одной из задач молекулярной физики твердых дисперсных систем является изучение строения граничных фаз и механизмов поверхностных и, в частности, электроповерхностных явлений. Актуальность этого научного направления становится все более очевидной также и в связи с тем, что электроповерхностные явления играют важную роль во многих технологических процессах. В частности, разработка новых технологических способов крашения волокон; получения лакокрасочных, полимерных и металлополимерных покрытий; приготовления коагуляционно устойчивых тонкодисперсных водных и неводных суспензий и эмульсий, широко применяемых, например, в технологии электрографического проявления, при изготовлении лекарственных изделий, различных промышленных, сельскохозяйственных и бытовых продуктов: паст, красок, клеящих, вяжущих, смазочных и других компаундов.

Поверхностные свойства границы раздела фаз в значительной степени определяются наличием в межфазной области двойного электрического слоя (ДЭС), наиболее распространенные методы изучения которого связаны с электрокинетическими явлениями.

Несмотря на успехи, достигнутые за более чем полутора-вековой период теоретического и экспериментального исследования электрокинетических явлений, границы применимости теорий, широко используемых при расчете электрокинетического потенциала ζ , изучены совершенно недостаточно.

Одной из задач данного исследования является установление границ применимости линейных теорий электрофореза для расчета на их основе ζ - потенциала.

Вопрос о нелинейных электрокинетических явлениях особенно важен для неводных сред, так как меньшая их электропроводность позволяет использовать большие напряженности поля (E). В связи с этим необходимо подчеркнуть, что именно электрофорез в неводных средах и при больших E нашел разнообразные технологические применения: получение электрофоре-

тических покрытий, обезвоживание нефтей и масел, технология электрографического проявления и др.³

Одним из молекулярно-физических механизмов нелинейных электрокинетических явлений, что показано в данной работе, является нелинейная поляризация ДЭС. При достаточно высоких E поляризация ДЭС всегда приобретает нелинейный характер, что необходимо учитывать при рассмотрении многих явлений: электропроводность суспензий, осложненная поверхностной проводимостью, гигантская низкочастотная диэлектрическая дисперсия суспензий, электрооптические явления, электрокоагуляция и структурообразование в электрическом поле. В связи с этим особенно важным становится вопрос о границах применимости линейных теорий, которые могут быть оценены на основе разработанных в данном исследовании методов измерения нелинейного электрофореза.

Хотя основное внимание в данной работе уделено электрофорезу, нами изучался также и электроосмос. Экспериментальное исследование электроосмоса проще реализуется. Одновременно с этим имеем возможность проследить обобщающий характер роли нелинейной поляризации ДЭС для электрокинетических явлений.

Электрофорезу уделено основное внимание в связи с тем, что молекулярная теория нелинейной поляризации ДЭС уже для отдельной частицы достаточно сложна и обобщение ее на случай пористой системы не представляется возможным.

Исследование нелинейных электрокинетических явлений предъявляет повышенные требования к экспериментальным методикам, позволяющим регистрировать нелинейные эффекты электрофореза и электроосмоса. Это привело к разработке принципиально новых методов и приборов микроскопического электрофореза, защищенных четырьмя авторскими свидетельствами. Преимущества этих приборов могут оказаться полезными при решении значительно более широкого круга вопросов.

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка цитируемой отечественной и зарубежной литературы, изложенных на 143 страницах машинописного текста. Экспериментальная часть диссертационной работы иллюстрирована рисунками, графиками и таблицами.

I.

В первой главе рассмотрены молекулярно-физические механизмы возникновения ДЭС на границе раздела фаз; современные представления строения ДЭС у плоской и сферической поверхностей, сформировавшиеся на основании работ Гуи, Чепмена, Штерна, Грехамма; проведен анализ влияния различных факторов на изменение термодинамического φ_0 , штерновского, φ_s , электрокинетического ζ - потенциалов ДЭС.

Первая глава также содержит обзор теоретических и экспериментальных исследований электрокинетических явлений. В частности, рассматриваются классические теории и теории электрофореза Овербека, Буса-Вирсема-Духина, а также излагается теория нелинейной концентрационной поляризации ДЭС, развитая в последнее время работами Духина и Симоновой.

По результатам исследований Овербека-Буса-Вирсема-Духина можно заключить следующее: релаксационная поправка значительна для величин безразмерного параметра χa , не слишком отличающихся от единицы, (a - радиус частицы, χ - обратная величина диффузной ионной атмосферы) и резко увеличивается с ростом ζ - потенциала, а при $\chi a \gg 1$ или $\chi a \ll 1$ влияние поляризации ДЭС убывает. Следует особо отметить, что указанные теории поляризации ДЭС развиты в линейном по E приближении, что справедливо в случае небольших отклонений от равновесного состояния ДЭС, возникающих при сравнительно малых E .

Начиная с первых работ Видемана и Квинке, обосновавших линейную зависимость скорости электроосмоса и электрофореза от E , твердо установилось мнение, что указанная линейность должна существовать независимо от величины E и характеристик дисперсной системы. Отклонения от линейности, полученные в экспериментах Видемана, Квинке, Ду-Бюис и Робертса и др. считались ошибками эксперимента.

Рутгерс и Смет, проводя эксперименты по электроосмосу в жидкостях с низкой диэлектрической проницаемостью, при достаточно высоких E нашли сильную зависимость коэффициента

электроосмоса от величины E . Авторы склонны считать, что наблюдаемая нелинейность вызвана турбулентностью течения жидкости в капиллярах.

Бондаренко и Нерпин, изучая электроосмос в глинах при различных значениях E обнаружили влияние на коэффициент электроосмоса аномальных свойств граничных слоев жидкости и объясняют эффект приближением границы сдвига жидкости в ДЭС к границе фаз.

Одной из причин нелинейных электрокинетических явлений может быть, как показано в работах Духина и Симоновой, нелинейная концентрационная поляризация ДЭС. В случае тонкого ДЭС, рассмотренном в работах Духина, Духина и Шилова, Симоновой и Духина, механизм линейной и нелинейной по полю поляризации несколько упрощается и становится более наглядным. Качественным проявлением линейной по полю поляризации ДЭС является возникновение перепада концентрации ионов за пределами ДЭС, механизм которого сводится к следующему.

В диффузной части ДЭС противоионов значительно больше, чем коионов. Поэтому возникающий в ДЭС при наложении внешнего электрического поля тангенциальный поток противоионов больше, чем аналогичный поток коионов. Стационарность этих тангенциальных потоков обеспечивается за счет возникновения в прилегающем к ДЭС объеме электролита нормальных к внешней его границе потоков противоионов и коионов. Так как эти потоки, обеспечивающие обмен ионами между объемом электролита и ДЭС, и тангенциальные потоки ионов ДЭС взаимосвязаны и взаимобусловлены, потоки противоионов в объеме должны в такой же степени превышать потоки коионов, как это имеет место в ДЭС. Но электромиграционные потоки катионов и анионов в электролитном объеме равны. Поэтому должен возникнуть перепад концентрации, распределенный в пространстве таким образом, что возникающий диффузионный поток противоионов будет суммироваться с электромиграционным, а возникающий поток коионов вычитаться из электромиграционного. Таким образом, возникновение перепада концентрации является следствием условий непрерывности стационарных потоков, произывающих ДЭС и

прилежащий объем электролита, формируемых для катионов и анионов в отдельности. В дальнейшем рассмотрим эти условия, математическое выражение которых приводит к известным уравнениям,

$$\operatorname{div} j^{\pm} = 0, \quad (1)$$

где j^{\pm} - потоки катионов и анионов, только в объеме электролита, но с учетом нелинейных по полю эффектов.

В отличие от равновесного диффузионного слоя область прилегающего к нему электролита с переменной, как это было показано выше, концентрацией, получила название диффузионного слоя. Диффузионный слой возникает в результате воздействия поля на диффузионный слой, описываемого в линейном приближении, и в этом приближении он оказывается электронейтральным. Но если изучать строение диффузионного слоя с учетом нелинейных эффектов, обнаруживается, что во всей области измененной концентрации электролита за пределами ДЭС распределен объемный заряд.

В линейном по E приближении распределение концентрации в локально электронейтральном слое сферической частицы описывается формулой (Духин, Духин и Шиллов)

$$c(z, \theta) = c_0 + c_p(z, \theta) = c_0 + C_1 \frac{\cos \theta}{z^2} \quad (2)$$

где C_0 - объемная концентрация электролита, θ - угол радиус-вектора \vec{z} с внешним полем, $z = |\vec{z}|$, C_1 - константа, выражающаяся через ξ и χa , пропорциональная E . Если даже допустить, что диффузионный слой электронейтральный, при учете воздействия на него внешнего поля обнаруживается отклонение от электронейтральности. Внешнее однородное поле можно представить как $g \operatorname{grad}(E z \cos \theta)$, электромиграционный поток - как результат умножения его на электропроводность, учитывающую локальные изменения концентрации,

$$\frac{F}{RT} D (c_0 + c_p) g \operatorname{grad}(-E z \cos \theta),$$

где F - число Фарадея, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, D - коэффициенты диффузии ионов, которые для упрощения предполагаются равными.

Радиальная составляющая электромиграционного потока оказывается пропорциональной $E^2 \cos^2 \theta$. Радиальная, сферически симметричная составляющая означает равномерное истечение ионов во все стороны или их перемещение к центру, также равномерное по углам. Такой поток не может быть стационарным, так как приводит к истечению или накоплению ионов в диффузионном слое. Это указывает на то, что линейное по полю описание диффузионного слоя (2) недостаточно. Поэтому распределение концентрации должно отличаться от формулы (2) наличием слагаемого, пропорционального E^2 , с которыми связаны диффузионные потоки, компенсирующие сферически симметричную компоненту электромиграционного потока. То, что более детальное описание диффузионного слоя обнаруживает отклонение от электронейтральности, следует из рассмотрения уравнений непрерывности (1) при подстановке в них

$$j^{\pm} = \frac{F^2}{RT} D^{\pm} c^{\pm} \text{grad } \varphi - D^{\pm} \text{grad } c^{\pm}.$$

Результат подстановки j^{\pm} в (1) можно представить в виде

$$\Delta \varphi = -\text{grad } c \cdot \text{grad } \varphi - c \Delta \varphi - \Delta c \frac{RT}{F^2}. \quad (3)$$

При малых величинах безразмерного диффузионного критерия Пекле

$$\rho_e = \frac{\alpha \cdot V_{ef}}{D} \ll 1, \quad (4)$$

где V_{ef} — скорость электрофореза, уравнение конвективной диффузии можно заменить более простым: $\Delta c = 0$. Следовательно, при условии (4), последнее слагаемое справа в (3) исчезает. Правая часть (3) не содержит линейного по полю слагаемого. Если подставить в правую часть c и φ , пропорциональные E , правая часть окажется квадратичной по полю. Сравним уравнение (3) с основным уравнением электростатики

$$\Delta \varphi(\bar{z}) = \rho(\bar{z}). \quad (5)$$

Правая часть в (3) может быть отождествлена с распределением плотности заряда $\rho(\bar{z})$, которая оказывается пропорциональной E^2 .

Таким образом, подобно тому как диффузионный слой возникает в результате воздействия поля на диффузный слой (линейная по E поляризация ДЭС), объемный заряд за пределами ДЭС возникает в результате воздействия внешнего поля на диффузионный слой (нелинейная по E поляризация ДЭС).

Подобно тому, как воздействие внешнего поля на независимый от него заряд равновесного ДЭС приводит к линейному электрофорезу, воздействие поля на объемный заряд за пределами ДЭС приводит к нелинейному электрофорезу, пропорциональному E^3 . Действительно, пространственное распределение пондеромоторных сил, действующих на объемный заряд, может быть представлено как $\rho(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$, т.е. оно пропорционально E^3 . Обусловленное пространственным распределением пондеромоторных сил поле скоростей и давлений также пропорционально E^3 . При интегрировании по поверхности частицы составляющих тензора вязких напряжений, обусловленных этим гидродинамическим полем, получится сила, действующая на частицу, и, соответственно компонента ее скорости, пропорциональные E^3 .

Формула для электрофоретической скорости сферической непроводящей частицы была получена Симоновой и Духиним

$$V_{ef} = U_1 E + U_3 E^3, \quad (6)$$

где первое слагаемое описывает линейный, а второе - нелинейный электрофорез. По аналогии с термином электрофоретической подвижности ($U_1 = V_{ef}/E$), пригодным для слабых полей, можно назвать U_3 - нелинейной электрофоретической подвижностью, экспериментальное определение которой производится по формуле $(V_{ef} - U_1 E)/E^3$. Симоновой и Духиним получена формула

$$U_3 = \frac{0,4 \frac{e}{kT} \operatorname{sh} \frac{e f}{kT} \epsilon_0 \epsilon a}{\eta \chi}, \quad (7)$$

где η - вязкость, ϵ - диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 - постоянная системы СИ.

II

Вторая глава диссертации посвящена рассмотрению механизмов возникновения заряда в дисперсиях с неводной средой и особенностям строения равновесного ДЭС, теории и особенностям экспериментального изучения электрофореза в слабопроводящих жидкостях.

Из обзора литературы по исследованию электрофореза в неводных средах следует, что в слабопроводящих жидкостях могут возникать нерегулярные движения частиц из-за нарушения однородности поля, срывания большими полями противоионов оболочки, образования объемных зарядов в межэлектродном пространстве.

В работе Ван-дер-Минне и Германие сформулированы критерии, позволяющие отличить электрофорез от прочих видов движения частиц в электрическом поле: прямолинейность движения частиц, постоянство скорости на всех участках измерительной камеры, достаточно удаленных от электродов, изменение направления скорости при изменении направления поля, равенство скоростей по абсолютной величине при изменении направления поля с сохранением величины, линейная зависимость скорости от E .

Проведенные в главе II исследования явились основой при выборе и разработке методов и приборов для исследования электроосмоса и электрофореза в неводных средах.

III

В третьей главе излагается краткая характеристика существующих методов и приборов для исследования электроосмоса; описана лабораторная экспериментальная установка, примененная для исследования электроосмоса в неводных средах в сильных электрических полях; дается характеристика объектов исследования, а также описание методов измерения и расчета

их равновесных характеристик; приводится описание конструкции разработанной нами электролитической ячейки с переменной константой, примененной для измерения удельной электропроводности неводных электролитов; в виде таблиц и графиков представлены результаты исследования влияния больших E на электроосмос и проведено обсуждение полученных результатов.

Экспериментальная электроосмотическая ячейка, схема которой представлена на рис. 1, изготовлена из фторопласта-4 и состоит из двух одинаковых резервуаров 5 с введенными во внутрь подвижными токонесущими электродами 10, обьемы 2 с запрессованной жесткой пористой мембраной 3 и со вспомогательными прижимными электродами 4, отсчетных капилляров 6, мерных бюреток 7, заливных сосудов 8, сливных кранов 9 и стяжек 1.

Объем электроосмотически перенесенной жидкости измерялся с помощью калиброванных отсчетных капилляров 6 с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$, а время переноса измерялось секундомером с точностью $\pm 0,1$ сек.

В качестве дисперсионной среды в исследованиях взяты смеси диоксана ХС с метиловым спиртом ЧДА в весовом соотношении 10, 20, 30, 40 и 50% метилового спирта в смеси. Кроме того, на основе 20% смеси приготавливались и использовались электролиты с концентрацией 10^{-2} , 10^{-4} и 10^{-6} н *LiCl*. В качестве жестких капиллярно-пористых систем взяты пористый стеклянный фильтр №4 и керамические фильтры со средним радиусом пор 1 - 14 мкм.

Для интерпретации результатов исследования электроосмоса проведено измерение и расчет следующих параметров: удельной электропроводности (κ_v), диэлектрической проницаемости (ϵ) и вязкости растворов (η), общей пористости, коэффициента протекания и среднего радиуса пор мембран; величины E на мембране и скорости электроосмоса; поверхностной проводимости, коэффициента эффективности и коэффициента структурного сопротивления; рассчитано также равновесное значение ϕ - потенциала. Указанные измерения и расчеты проведены преимущественно по методикам, разработанным и широко используемым Григоровым,

Фридрихсбергом и Тихомоловой.

Измерение \mathcal{H}_v проводилось с помощью мостов переменного тока SWM 3-2 /ГДР/ и TR-970I /Венгрия/ с использованием нуль-индикатора Ф-510 на частоте 3 КГц. Погрешность измерений $\pm 1\%$. Измерение \mathcal{E} проведены с помощью моста TR-970I и измерителя емкости Е I2-Ia, а \mathcal{F} - капиллярным вискозиметром Оствальда.

Исследована зависимость $V_{eo}(E)$ для мембран различного размера пор, разной химической природы в неводных растворителях изменяющейся полярности и концентрации носителей заряда. Некоторые результаты для стеклянной пористой мембраны представлены на рис. 2.

На рис. 2 сплошными линиями изображены кривые, построенные по эмпирической формуле

$$V_{eo} = K_1 E + K_3 E^3, \quad (8)$$

где V_{eo} - скорость электроосмоса, K_1 и K_3 - соответственно коэффициенты линейного и нелинейного электроосмоса, экспериментальные результаты изображены точками, а штриховые линии указывают ход изменения V_{eo} от E по Смолуховскому.

Как видно из рис.2, при достаточно высоких $E - V_{eo}(E)$ уже не является линейной функцией, а скорее может быть представлена зависимостью вида (8). При этом для случая слабопроводящей жидкости (малое содержание метанола в смеси) линейный электроосмос наблюдается при более высоких значениях E . С увеличением \mathcal{H}_v , \mathcal{E} и \mathcal{F} - потенциала область линейного электроосмоса сокращается. Для случая 50 и 40 вес.% метанола в смеси линейный электроосмос сохраняется лишь до $(5-8) 10^3$ в/м - кривые 1,2; при 30% метанола до $3 10^4$ в/м - кривая 3; при 20% метанола - до $7 10^4$ в/м кривая 4 и при 10% метанола до 10^5 в/м - кривая 5.

Коэффициенты K_1 и K_3 для каждой кривой рассчитаны по экспериментальным данным из системы уравнений типа (8).

При невысоких E ДЭС поляризуется слабо и, соответственно, нарушение равновесного состояния ДЭС слабо сказывается на закономерностях электроосмоса. Именно потому, при

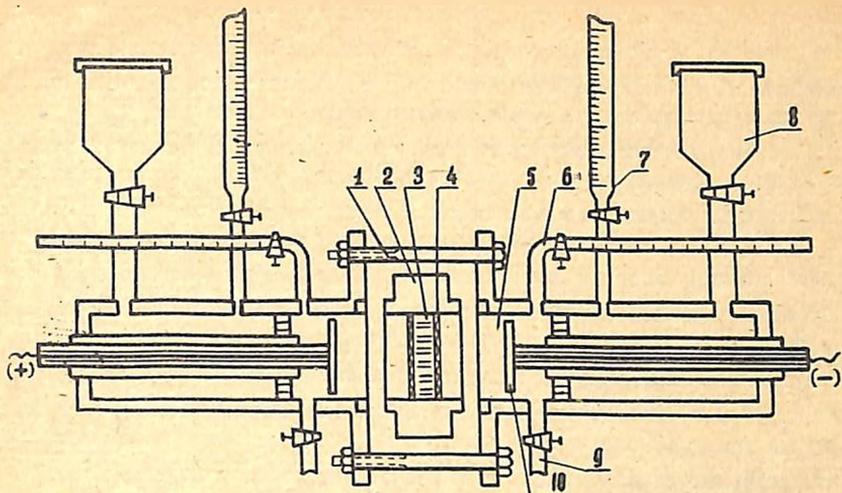


Рис. 1. Схема электроосмотической ячейки.

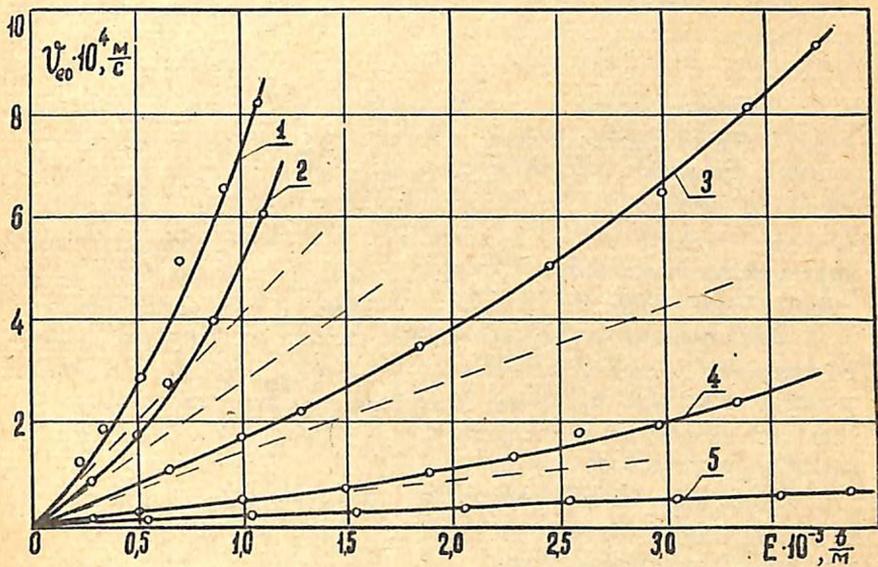


Рис. 2. Зависимость $V_{eo}(E)$ для стеклянного фильтра №4. 1.-50, 2.-40, 3.-30, 4.-20, 5.-10 вес.% метанола в смеси с диоксаном.

неввысоких E экспериментально обычно наблюдается только линейный электроосмос. Однако, с ростом E , поскольку нелинейная добавка к линейному электроосмосу пропорциональна E , ее вклад в общий электроосмотический поток становится ощутимым, а при достаточно сильных полях поляризационный эффект в электроосмосе может оказаться определяющим.

С целью проверки влияния концентрации электролита и размера пор дисперсной системы на нелинейный электроосмос проведены исследования электроосмотического переноса растворов электролитов 10^{-2} , 10^{-4} и 10^{-6} н соли *LiCl*, приготовленных на основе смеси диоксана и метанола, взятых в весовом соотношении 8:2, через жесткие пористые керамические мембраны со средним радиусом пор 1,0; 2,0; 4,6 и 14,0 мкм. Напряженность поля изменялась вплоть до $4 \cdot 10^5$ в/м. Результаты исследования представлены в диссертации в виде таблиц и графиков.

IV.

Четвертая глава посвящена анализу существующих методов и наиболее распространенных приборов для исследования электрофореза; описанию разработанных нами нового прибора и автоматической электронной системы, осуществляющих метод подвижной границы электрофореза; описанию использованной нами для предварительных измерений микроэлектрофоретической установки; анализу полученных результатов нелинейного электрофореза.

Существующие экспериментальные методы изучения электрофореза можно разделить на две группы: электрофорез в стабилизирующих средах и свободный электрофорез. Для измерения истинной скорости электрофореза, как правило, применяется электрофорез в свободной среде.

Анализируя методы свободного электрофореза, приходим к выводу, что наиболее пригодным для проверки теорий является микроскопический метод электрофореза, заключающийся в определении скорости движения отдельных частиц в электри-

ческом поле при помощи микроскопа. В главе значительное внимание уделено теории микроэлектрофореза, описанию приборов с оценкой их преимуществ и недостатков, методике проведения измерений. Однако, микроскопический метод электрофореза не может быть применен для исследования, если концентрация частиц достаточно велика и размеры частиц субмикроскопические. В этом случае используется метод подвижной границы.

Нами разработаны новый прибор и электронная система, позволяющие не только автоматизировать трудоемкий процесс измерений, повысить чувствительность и точность метода подвижной границы, но и применить метод для измерения в неводных дисперсных системах.

Схема прибора, изготовленного из кварца, представлена на рис. 3. Прибор состоит из двух резервуаров 3, 7, герметически соединенных между собой трубкой; шлифов 5, 10 для ввода электродов 6, 9; сосуда I для заливки "боковой" жидкости; сосуда I3 для заливки суспензии; кранов 2, 4, 12, 14, а также трубки 8 строго определенной длины (40мм), где производится измерение скорости движения границы суспензии и "боковой" жидкости.

Вначале весь прибор заполняется "боковой" жидкостью. Открыв краны 12 и 14, через трубку 15 сливает "боковую" жидкость из резервуара 7. При этом за счет сил поверхностного натяжения и герметизации в трубке 8 жидкость остается. Через сосуд I3 заливает исследуемую суспензию, которая поднимаясь в сосуде 7, легко соприкасается с "боковой" жидкостью в трубке 8, образуя четкую и резкую границу раздела. Перекрыв кран 14, немного приоткрывают кран 4 и отдельными каплями выпускают "боковую" жидкость. При этом граница суспензии подводится до необходимой метки в трубке 8. Когда граница суспензии, перемещаясь под действием поля, перекрывает нижний фотодиод D_1 , электронный секундомер автоматически включается, если перекрывается верхний фотодиод D_2 - переключается полярность тока, и когда снова открывается освещение нижний фотодиод - секундомер останавливается.

Описанная установка апробирована при определении электро

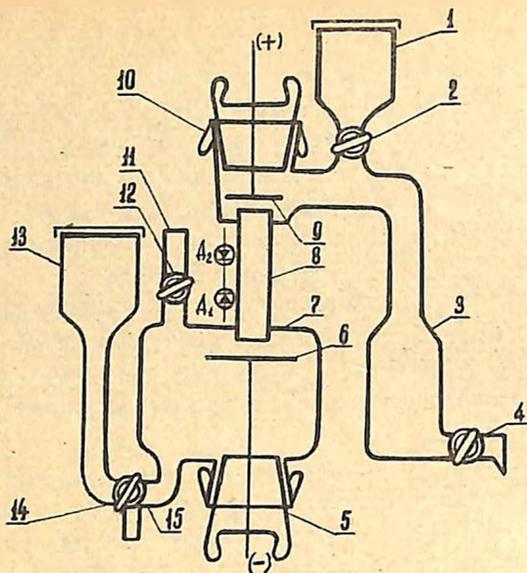


Рис. 3. Схема прибора для исследования электро-
фореза методом подвижной границы.

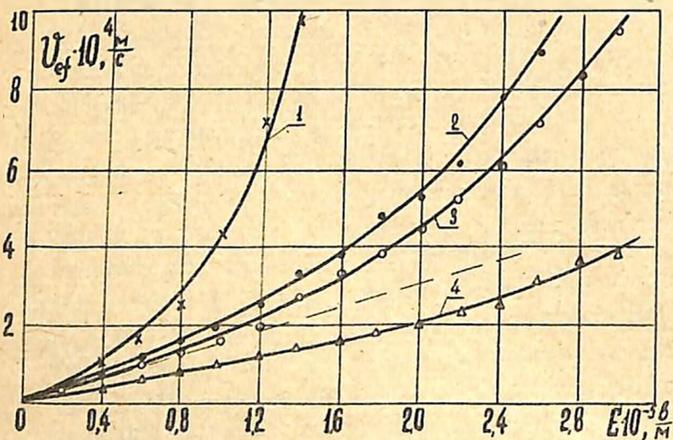


Рис. 4. Зависимость $\psi_{ef}(E)$ для сферических частиц
ПВХ в смесях диоксана и изобутилового
спирта.

форетической подвижности частиц Al_2O_3 в изобутиловом спирте, а также суспензий ZnO , стабилизированных растительным маслом, в гексане, циклогексане и уайтспирите. Результаты исследований и прибор переданы для практического использования НИИ Электрографии (г. Вильнюс).

Для исследования влияния больших E на V_{ef} сконструирована и изготовлена нами микроэлектрофоретическая установка с ячейкой из плавленного кварца. Прямоугольная измерительная камера ячейки размером $20 \times 20 \times 0,365$ мм выполнена со строгим постоянством глубины с точностью $\pm 0,002$ мм. Наблюдение за движением частиц производилось на стационарном уровне с помощью микроскопа М-9, позволяющего измерять окулярной шкалой базовое расстояние ΔS , необходимое для расчета скорости частицы, с точностью ± 5 мкм. Время пробега частицей Δt определялось секундомером с точностью $\pm 0,1$ сек: $(V_{ef} = \Delta S / \Delta t)$. Для каждого значения E производилось четыре измерения: два в прямом и два в обратном направлениях.

Исследована зависимость $V_{ef}(E)$ сферических частиц поливинилхлорида (ПВХ) размером 1-15 мкм, суспендированных в смесях диоксана (ХЧ) и изобутилового спирта (ХЧ), взятых в различных объемных отношениях (E изменялось вплоть до $3 \cdot 10^5$ в/м). Суспензия приготовлялась с минимальной концентрацией частиц, чтобы избежать их агрегации в сильных полях. Исследования проведены при $20 \pm 1^\circ C$.

Некоторые результаты $V_{ef}(E)$ представлены на рис. 4, где условными знаками отмечены экспериментальные данные, а сплошными линиями изображены кривые согласно (6) (1. $\alpha_V = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ом⁻¹ м⁻¹, $\xi = 3,7$, $a = 15$ мкм; 2. $\alpha_V = 9,2 \cdot 10^{-11}$ ом⁻¹ м⁻¹, $\xi = 4,5$; $a = 5$ мкм; 3. $\alpha_V = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ом⁻¹ м⁻¹, $\xi = 5,3$; $a = 5$ мкм; 4. $\alpha_V = 2,8 \cdot 10^{-8}$ ом⁻¹ м⁻¹, $\xi = 7,1$; $a = 5$ мкм).

Линейная зависимость $V_{ef}(E)$ в области слабых полей трансформируется в кубическую с ростом E , так что экспериментальные результаты качественно хорошо согласуются с выводами теории по Духину.

На кривой 3 штрихованной прямой показано линейное возрастание V_{ef} по Смолуховскому. Угол наклона этой прямой, опре-

делаемый по участку экспериментальной кривой в области малых полей, позволяет рассчитать φ - потенциал. Отношение $\Delta V_{ef}/E^3$ для кривой 3 изменялось в пределах от $2 \cdot 10^{-20}$ до $2,7 \cdot 10^{-20}$ м⁴/в³ сек. Расчет по (7) для соответствующих кривой 3 экспериментальных параметров дает несколько завышенные значения U_3 , что, очевидно, обусловлено погрешностью примененной методики измерения V_{ef} .

Для детальных исследований выявленных закономерностей необходимо разработать более надежные методы микроскопического электрофореза.

У.

В пятой главе критически анализируется известный метод микроскопического электрофореза на стационарном уровне и приводится описание новых, разработанных нами, методов и приборов микроскопического электрофореза.

Как известно, недостатки и ограничения микроэлектрофореза на стационарном уровне обусловлены, главным образом, наличием параболического профиля скоростей жидкости, возникающего за счет электроосмоса в замкнутой измерительной камере. Кроме трудностей, связанных с изготовлением и градуировкой приборов, в исследованиях могут быть допущены значительные погрешности при определении локализации стационарных уровней и при измерении электрофореза из-за седиментации частиц и ограниченных оптических возможностей микроскопов.

В связи с изложенным, известный метод микроскопического электрофореза не может быть использован, например, в случае достаточно крупных или достаточно тяжелых частиц, часто встречающихся в практике исследований. С целью расширения возможностей микроскопического электрофореза нами разработаны новые методы и соответствующие им приборы.

Метод микроэлектрофореза, основанный на определении полного смещения частицы в направлении поля. Математически показано, что истинная скорость электрофореза может быть рассчитана по (9):

$$V_{ef} = l / \tau_{sed} \quad (9)$$

где l — полное смещение частицы в направлении поля за время ее седиментации от верхней внутренней плоскости измерительной камеры до нижней, τ_{sed} — время седиментации. Возможность определения V_{ef} по (9) обусловлена тем, что частица, падая с постоянной скоростью, в равных по толщине слоях находится одинаковое время, вследствие чего ее горизонтальная скорость по сечению усредняется, а средняя по сечению скорость жидкости, как известно, равна нулю. В результате полное горизонтальное смещение наблюдаемой частицы оказывается вообще независимым от параболического профиля скоростей электроосмоса в измерительной камере.

Прибор для осуществления описанного метода отличается от обычных лишь несколько увеличенной глубиной камеры. Преимущества и недостатки метода обсуждаются в У главе диссертации.

Разработанный метод и прибор применены для определения ξ — потенциала частиц волокон (хлопок, триацетат, вискоза, лавсан) в водных растворах электролитов ($NaCl$, $CaCl_2$, Al_2Cl_3) и красителей (прямых и дисперсных). Эти результаты переданы для практического использования Институту технической теплофизики АН УССР.

Метод микроэлектрофореза, не осложненного параболическим профилем скоростей электроосмоса. Нами сконструированы, изготовлены и испытаны приборы микроскопического электрофореза с плоской и цилиндрической измерительной камерами открытого типа, позволяющими снизить параболичность профиля скоростей жидкости в измерительной камере настолько, что ее величина оказалась за пределами чувствительности метода. Если в замкнутых камерах жидкость как целое неподвижна, то в камерах открытого типа она за счет электроосмоса перемещается с однородным профилем скоростей от одного электрода к другому, свободно циркулируя по кольцеобразному каналу и не преодолевая заметного гидродинамического сопротивления. Это дает возможность производить измерения электрофореза на произвольном уровне объема измерительной камеры.

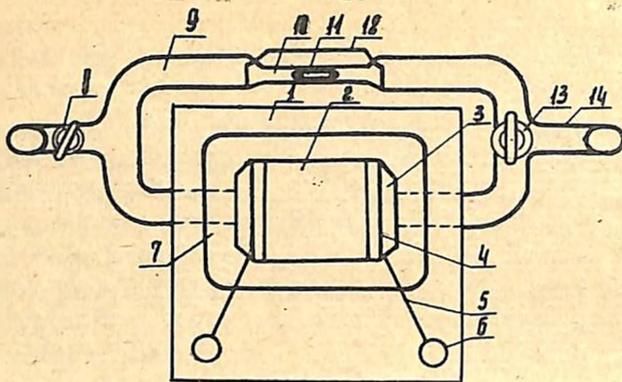


Рис. 5. Схема микроэлектрофоретического прибора с открытой плоской измерительной камерой.

Прибор (рис. 5) включает прозрачный, изготовленный из плавленного кварца, каркас I, снабженный плоской измерительной камерой 2 с электродными углублениями 3, в которых размещены токонесущие электроды 4, соединенные выводами 5 с клеммами 6. Верхней плоскостью измерительной камеры 2 служит покровное стекло 7. Электродные углубления 3 соединены с помощью трубок 9 с отсчетным капилляром 10, содержащем в рабочем состоянии воздушный пузырек II, который выполняет роль расходомера электроосмотически перенесенной жидкости в камере 2. Дополнительные электроды 12 введены для снятия поля с пузырька и отсчетного капилляра. Краны 8 и 13 служат для заполнения прибора исследуемой суспензией.

Метод определения истинной скорости электрофореза частиц V_{ef} заключается в измерении наблюдаемой скорости частиц V_n с помощью микроскопа на произвольном уровне объема камеры, а также измерения скорости электроосмоса V_{eo} по перемещению воздушного пузырька. При этом

$$V_{ef} = V_n + V_{eo} \quad (10)$$

Экспериментально определено, что однородный профиль скоростей жидкости в измерительной камере устанавливается при

следующем соотношении гидродинамических сопротивлений камеры W_k , отсчетного капилляра W_0 и вспомогательных трубок

$$\frac{W_k}{W_0 + W_T} \geq 50. \quad (II)$$

Соотношение (II) является основой для расчетов параметров разработанных нами приборов микроэлектрофореза.

Нами сконструированы и изготовлены два прибора, осуществляющие описанный метод, с прямоугольной и цилиндрической измерительными камерами.

VI.

В шестой главе описана экспериментальная микроэлектрофоретическая установка с однородным профилем скоростей электроосюса, приведены расчеты параметров установки и погрешности измерений, дается краткая характеристика объектов исследования и условий проведения опытов, обсуждаются результаты экспериментального исследования нелинейного электрофореза.

Экспериментальная установка изготовлена из плавленного изотропного кварца с прямоугольной измерительной камерой (20x20x0,168)мм) и с цилиндрическим отсчетным капилляром длиной 22 мм и внутренним диаметром 3,2 мм. Отношение гидродинамических сопротивлений $W_k/W_0 + W_T = 54$. Максимальная относительная погрешность измерения $V_{ef} \pm 9,8\%$.

В качестве объектов исследования электрофореза выбраны полидисперсные сферические частицы сополимера стирола с дивенилбензолом, суспендированные в смесях диоксана и метанола, взятых в различном весовом соотношении (10, 20, 30, 40 и 50 вес. % метанола в смеси, а также 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} в *LiCl* в смеси диоксана и метанола с 20% метанола). Электрофоретические исследования проведены при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Размер частиц определялся во время опытов с помощью окулярной шкалы микроскопа с точностью $\pm 0,5$ мкм.

Результаты экспериментального исследования зависимости $V_{ef}(E)$ представлены в диссертации в виде графиков и таб-

лиц, а значения U_3 представлены в таблице. Измерения показали, что при определенных условиях $U_{ef}(E)$ имеет нелинейный характер, причем нелинейная компонента электрофореза пропорциональна E^3 .

Установлено, что U_3 зависит от a , ϵ - потенциала, ϵ среды и величины χa . При низких значениях E ($E \leq 5 \cdot 10^3$ в/м) наблюдается линейная зависимость $U_{ef}(E)$.

По (7) рассчитаны также U_3 . Удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных значений U_3 установлено для малых размеров частиц ($a = 1$ мкм) во всех изученных средах. Установлено, что U_3 растет с ростом ϵ и ϵ и убывает с увеличением χ .

Установлено резкое убывание нелинейной компоненты электрофореза с ростом доли метанола в области 50 вес.%. Как показано Русановым, с увеличением доли полярной компоненты в жидкой смеси возможно образование на поверхности дисперсий полимолекулярных пленок более полярной компоненты. Возможность возникновения толстых пленок полярной компоненты обладающих повышенной проводимостью и, следовательно, подобно ей влияющих на формирование пространственного распределения потенциала и заряда в окрестности частицы, не принималась во внимание в работах Симоновой и Духина по нелинейному электрофорезу. Этим, возможно, и объясняется снижение согласия теории и эксперимента с ростом концентрации метанола.

Из (7) вытекает прямопропорциональная зависимость U_3 от a . Для 10, 20 и 30 вес.% метанола в смеси с диоксидом действительно наблюдается некоторый рост U_3 с увеличением

a . Однако указанная зависимость значительно более слабая, чем это требуется теорией. Это, очевидно, объясняется тем, что теория нелинейного электрофореза развита для случая низких значений диффузионного критерия Пекле. При достаточно сильных полях частицы достигают больших скоростей. В этом случае для сравнительно больших частиц ($a = 5 \div 10$ мкм) условие (4) не выполняется.

Таблица. Сравнительные данные о величине u_3 для сферических частиц сополимера стирола с ДВБ в неводных средах.

Состав дисперсионной среды (% метанола в смеси метанола и диоксана)	ξ - потенциал,	$u_3 \cdot 10^{20} \text{ м}^4 / \text{в}^3 \text{ сек.}$							
		эксп.		теор.		эксп.		теор.	
		$a=1 \text{ мкм}$		$a=2 \text{ мкм}$		$a=4 \text{ мкм}$		$a=8 \text{ мкм}$	
10	17	6,7	22,7	7,1	45,4	9,5	90,8	8,6	184,6
20	21	5,1	7,0	5,5	14,0	8,2	28,0	2,2	56
30	24	3,2	5,4	4,0	10,8	2,8	21,6	0,4	43,2
40	28	2,4	6,8	0,9	13,6	0,3	27,2	-	54,4
50	33	0,5	9,4	-	18,8	-	37,6	-	75,2
20% + 10 ⁻⁵ н <i>LiCl</i>	24	3,0	3,3	1,3	6,6	0,5	13,2	0,1	26,4
20% + 10 ⁻⁴ н <i>LiCl</i>	19	1,3	1,3	0,1	2,6	-	5,2	-	10,4
20% + 10 ⁻² н <i>LiCl</i>	16	-	0,3	-	0,6	-	1,2	-	2,4

ВЫВОДЫ

1. Разработана и изготовлена электроосмотическая ячейка, позволяющая проводить измерения в неводных средах в сильных полях. Разработана и изготовлена электролитическая ячейка с переменной константой, позволяющая с помощью стандартных мостов проводить измерения \mathcal{E}_y как водных так и неводных растворов электролитов.

2. Впервые проведено экспериментальное изучение закономерностей нелинейного электроосмоса неводных сред через жесткие стеклянные и керамические мембраны и установлено:

- а/ наличие нелинейной добавки к линейной скорости электроосмоса, пропорциональной E^3 ;
- б/ усиление нелинейных эффектов с ростом φ -потенциала;
- в/ ослабление нелинейных эффектов электроосмоса при увеличении размера пор мембран;
- г/ при $E \leq 5 \cdot 10^3$ в/м нелинейный электроосмос в изученных системах пренебрежимо мал.

3. Разработан существенно новый прибор и изготовлена автоматическая электронная система, осуществляющие метод подвижной границы электрофореза. Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения метода и прибора для измерения электрофореза не только в водных, но и в неводных средах.

4. Проведено исследование влияния нелинейной концентрационной поляризации ДЭС на электрофорез сферических частиц ПВХ в смесях изобутилового спирта и диоксана методом микроскопического электрофореза на стационарном уровне и впервые установлено наличие нелинейной зависимости $U_{\varphi}(E)$ в области высоких напряженностей поля.

5. Разработан новый метод микроскопического электрофореза в замкнутой измерительной камере, позволяющий рассчитывать скорость электрофореза как отношение полного смещения частицы в направлении поля за время ее седиментации от верх-

ней до нижней внутренних поверхностей камеры ко времени этого смещения.

6. Разработан принципиально новый метод микроскопического электрофореза, не осложненного параболическим профилем скоростей электроосмоса. Сконструированы и изготовлены приборы с плоской и цилиндрической измерительными камерами открытого типа, позволяющие производить определение электрофоретической подвижности частиц на произвольном уровне внутри камеры.

Прибор с плоской измерительной камерой открытого типа применен для исследования зависимости $v_{ef}(E)$ сферических частиц сополимера стирола с ДВБ в смесях диоксана и метанола, взятых в различном весовом соотношении, а также в смеси с 20 весовыми процентами метанола в диоксане с добавкой 10^{-6} , 10^{-4} и 10^{-2} и $LiCl$. В результате этих исследований установлено:

- а/ нелинейная добавка к скорости линейного электрофореза пропорциональна E^3 ;
- б/ нелинейная электрофоретическая подвижность U_3 в изученных системах приблизительно равна $10^{-20} \text{ м}^4/\text{в}^3 \text{ сек.}$, что по порядку величины согласуется с расчетом по формуле (7), если исключить из рассмотрения значения параметров, не соответствующих условиям вывода этой формулы.

Основные результаты диссертационной работы доложены на 3-м Всесоюзном совещании по электрической обработке материалов (Кишинев, 1971 г.), на Конференции молодых исследователей ИКХХВ АН УССР (Киев, 1970 г.), на научных конференциях КПИ им. А.М.Горького (Киев, 1967-1974 гг.), а также опубликованы в следующих работах:

1. В.П.Дущенко, О.Я.Семко, Б.Г.Иваницкий, И.Т.Горбачук, Исследование процессов переноса влаги, тепла и электричества при электроосмотическом обезвоживании дисперсных тел. Сб. Теплофизика и теплотехника, 16, "Наукова думка", К., 1970, стр.62-66.
2. С.С.Духин, И.Т.Горбачук, В.П.Дущенко., Способ определения электрофоретической подвижности дисперсных частиц и суспензий. Авторское свидетельство № 363907 по заявке

- № 1673717 с приоритетом от 16 июня 1971 г.
3. С.С.Духин, И.Т.Горбачук, В.П.Душенко., Устройство для микроскопического электрофореза коллоидных систем и суспензий. Авторское свидетельство № 379866 по заявке № 1670802 с приоритетом от 15 июня 1971 г.
 4. Т.С.Симонова, И.Т.Горбачук, С.С.Духин., Нелинейный электрофорез твердых сферических частиц. Сб.Физика твердого тела. Изд.КПИ им.А.М.Горького, 1972, стр. 113-123, г.Киев.
 5. С.С.Духин, И.Т.Горбачук, В.П.Душенко., Новый метод и прибор для микроскопического электрофореза. Сб.Физика твердого тела, Изд.КПИ им.А.М.Горького, 1972, стр. 124-130, г. Киев.
 6. А.Д.Сорокин, А.С.Горюнов, И.Т.Горбачук., Электронный прибор для измерения дзета-потенциалов коллоидных частиц. М.Заводская лаборатория, 1973, т.39, №8, стр.1030.
 7. И.Т.Горбачук, В.П.Душенко, Б.Г.Иваницкий., Исследование электроосмоса в сильных электрических полях в неводных средах. Сб.Теплофизика и теплотехника, 24, "Наукова думка", К., 1973, стр.89-93.
 8. И.Т.Горбачук, С.С.Духин, Т.С.Симонова., Нелинейная зависимость скорости электрофореза от напряженности внешнего электрического поля. М.Электронная обработка материалов, 1973, №3 (51), стр.38-39.
 9. С.С.Духин, И.Т.Горбачук, В.П.Душенко., Прибор для микроскопического электрофореза, не осложненного параболическим профилем скоростей электроосмоса. Информационное письмо № 22, Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, "Наукова думка", 1973.
 10. В.П.Душенко, Б.Г.Иваницкий, И.Т.Горбачук, В.Н.Смола., Влияние напряженности электрического поля и пористой структуры капиллярнопористого тела на коэффициент электроосмоса, ИФЖ, т.25, №5, 1973.
 11. С.С.Духин, И.Т.Горбачук, В.П.Душенко, Л.В.Буклер., Способ определения электрофоретической подвижности дисперсных частиц. Положительное решение ВНИИГПЭ по заявке № 1806115/23-26 о выдаче авторского свидетельства от 7 сентября 1973 г.
 12. С.С.Духин, И.Т.Горбачук, В.П.Семенов, И.Г.Алесина., Устройство для микроскопического электрофореза. Положительное решение ВНИИГПЭ по заявке № 1805107/23-26 о выдаче авторского свидетельства от 4 октября 1973 г.

БФ 18480. Подписано к печ. 6/У-74 г. Формат бумаги 60x84/16.
Печ. л. 175. Заказ 395. Тираж 200.

Фотопечатная лаборатория НИИСП Госстроя УССР. Киев, Преоб-
раженская, 5/2.