

' САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 541.18

ЖУКОВ

Анатолий Николаевич

**ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В НЕВОДНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

специальность 02.00.11 — коллоидная химия

и физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Санкт-Петербург
2004

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Чураев Николай Владимирович

доктор химических наук, профессор
Меркушев Олег Михайлович

доктор физико-математических наук,
профессор
Трусов Анатолий Анатольевич

Ведущая организация:

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

Защита состоится 17 июня 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени
доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по
адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект, д.41/43, Большая
химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького,
СПбГУ, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат диссертации разослан 15... мая 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор



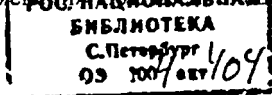
(А.А. Белюстин)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электроповерхностные явления, обусловленные разделением электрических зарядов и образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на границах раздела фаз, весьма разнообразны и являются предметом исследования в ряде научных дисциплин. Изучение механизмов образования ДЭС и электроповерхностных свойств твердых тел в растворах электролитов занимает значительное место и в коллоидной науке ввиду многообразия таких процессов и явлений, как адсорбция ионов, ионный обмен, электродные процессы, электрокинетические и электрокапиллярные явления, связанные с переносом заряда и массы в дисперсных и капиллярно-пористых системах; электрооптические и электроакустические явления в дисперсных системах, их агрегативная устойчивость, электровязкостный и суспензионный эффекты и т.д. При этом основное внимание уделяется водным системам, что оправдано исключительно важной ролью воды, ее распространенностью в геосфере и биосфере, а также использованием в различных промышленных производствах.

Вместе с тем в различных технологических процессах, связанных, например, с электрофоретическим осаждением и разделением дисперсий твердых веществ, производством электрохимических и электрокинетических преобразователей энергии, магнитных жидкостей, магнитных носителей информации, жидких тонеров, электрофоретических индикаторных и печатающих устройств, химических сенсоров широкое применение находят неводные дисперсные системы. К таким материалам, в частности, следует отнести большинство смазок, красок, лаков и жидких пигментов, использование которых в значительной мере определяется электроповерхностными свойствами частиц дисперсной фазы. Однако, учитывая многообразие неводных сред, исследование этих свойств еще не приобрело систематический характер. Для теоретического описания механизмов образования ДЭС и электрокинетических явлений в таких системах, как правило, используются представления, разработанные для водных систем, несмотря на ряд особенностей физико-химических свойств неводных сред. Так, например, исключительно низкие концентрации свободных носителей заряда в неполярных жидкостях обуславливают при электрокинетических явлениях широкомасштабные отклонения от электронейтральности в различных частях системы (электризацию), что часто является причиной взрывов и пожаров при технологических операциях в нефтеперерабатывающей промышленности и при заправке жидким топливом самолетов и танкеров.

Очевидно, закономерности образования поверхностного заряда твердых тел в водных растворах не могут быть общими, а соответствующие теоретические представления адекватными для широкого круга неводных систем, так как воду нельзя рассматривать как типичный растворитель из-за особенностей ее физико-химических свойств. Поэтому для более полного понимания сложных процессов ионизации, ПРОИСХОДЯЩИХ на границе раздела фаз "твердое тело - жидкость", для выяснения механизма физических



закономерностей образования поверхностного заряда твердых тел в жидких средах необходимо комплексное изучение электроповерхностных свойств широкого круга неводных систем, что, несомненно, является актуальным не только для коллоидной химии, но и для ряда смежных областей физической химии.

Целью работы являлось развитие общих теоретических представлений об электроповерхностных свойствах твердых тел в жидких средах, комплексное экспериментальное исследование электроповерхностных явлений в различных неводных дисперсных и капиллярных системах, а также нахождение общих и специфических закономерностей в зависимостях этих свойств от химической природы и состава контактирующих фаз.

Научная новизна. Развита ряд общих теоретических представлений, на основе которых получены аналитические выражения для зависимостей электрокинетических свойств капиллярных и дисперсных систем между собой и от параметров ДЭС. В частности, установлены зависимости точки нулевого заряда (ТНЗ) и изоэлектрической точки (ИЭТ) амфотерных поверхностей твердых оксидов от констант реакций ионизации поверхностных гидроксильных групп и связывания с ними ионов фоновых электролитов.

Построена теория электромиграционного и конвективного переноса диффузного заряда ДЭС вблизи дискретно заряженной твердой поверхности и получены выражения для поверхностных избытков и подвижностей ионов, а также для поверхностной проводимости и тока течения для различных плотностей равномерно распределенных точечных поверхностных зарядов обоих знаков.

Впервые проведено комплексное экспериментальное исследование электроповерхностных свойств (адсорбции ионов, поверхностной проводимости, электрокинетического потенциала и заряда) твердых оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), а также образцов стекла различного состава в растворах неорганических и органических электролитов (галогенидов металлов, солей четвертичных аммониевых оснований и ионных ПАВ) в неводных растворителях (протолитических, диполярных апротонных, неполярных), существенно различающихся химической природой и физико-химическими свойствами. Комплекс экспериментальных данных о зависимостях электроповерхностных свойств от состава растворов для каждой из исследованных неводных капиллярных и дисперсных систем позволил установить общие и специфические закономерности образования ДЭС на границе раздела фаз «твердое тело - неводный раствор электролита», а также электрокинетических явлений.

Детально изучен конвективный перенос заряда диффузной части ДЭС при турбулентном течении неполярных жидкостей по трубам и показано, что вследствие медленной релаксации заряда, обусловленной исключительно низкой ионной силой указанных жидкостей, в таком процессе возникает широкомасштабное отклонение от электронейтральности (электризация) в

различных частей системы (источника жидкости, приемника и трубы). Это проявляется в виде зависимостей от времени соответствующих зарядных токов, измеряемых с помощью специально разработанного индукционного метода. С помощью варианта этого метода, основанного на принципе возвратно-поступательного течения жидкости в трубах из различных материалов, установлены зависимости тока течения от скорости турбулентного потока растворов ионных ПАВ в жидких углеводородах и диоксиде. Показано, что результаты таких измерений находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими результатами, полученными путем решения соответствующей электрокинетической задачи для турбулентного потока. Разработанная методика может быть использована для сравнительной оценки электризуемости и взрывоопасности различных жидких нефтепродуктов при различных технологических операциях.

Практическая значимость результатов работы заключается в том, что электроповерхностные свойства неводных капиллярных и дисперсных систем во многом определяют их эксплуатационные и технологические характеристики, а контроль и целенаправленное регулирование этих свойств путем введения ионогенных добавок позволяет повысить эффективность использования указанных систем на практике. В частности, разработанный метод сравнительной оценки степени электризуемости жидких углеводородных топлив, различающихся природой и концентрацией ионогенных примесей, позволяет определить их взрывоопасность и эффективность применения различных антистатических присадок.

Основные положения, выносимые на защиту:

- теоретические зависимости точки нулевого заряда и изоэлектрической точки амфотерных поверхностей твердых оксидов от констант реакций ионизации поверхностных гидроксильных групп и связывания с ними ионов фоновых электролитов;
- уравнения, характеризующие взаимосвязь электрокинетических свойств капиллярных и дисперсных систем (удельной поверхностной проводимости, коэффициента эффективности и чисел переноса ионов) между собой и параметров диффузной части ДЭС;
- теория электромиграционного и конвективного переноса диффузного заряда ДЭС вблизи дискретно заряженной твердой поверхности;
- метод корректного определения электрокинетического потенциала твердых дисперсных частиц в неводной среде на основании данных об их электрофоретической подвижности с учетом экспериментальных значений поверхностной проводимости;
- впервые обнаруженный эффект инверсии знака электрокинетического потенциала (ИЭТ) твердых оксидов, обусловленный совместной и неэквивалентной специфической адсорбцией ионов из растворов 1-1-зарядных электролитов в протолитических и апротонных растворителях;

- заключение об основном вкладе в поверхностную проводимость ионов, специфически адсорбированных на поверхности оксидов в растворах электролитов в протолитических и апротонных растворителях, и адсорбционных слоев воды на поверхностях оксидов, определяемых наличием ее следовых количеств в гидрофобных неполярных растворителях;
- механизм электризации неполярных жидкостей, проявляющийся в широко-масштабном отклонении от электронейтральности различных частей системы при течении неполярных жидкостей по трубам в турбулентном режиме;
- способ сравнительной оценки степени электризации жидких углеводородных топлив.

Личный вклад автора осуществлялся в определении основных целей исследований, в постановке и решении теоретических задач, в разработке методик экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и представлены в виде тезисов докладов на 6^{ой}, 7^{ой} и 8^{ой} Всесоюзных конференциях по коллоидной химии и физико-химической механике (Воронеж, 1968 г.; Минск, 1977 г.; Ташкент, 1983 г.), Всесоюзном симпозиуме по физико-химическим аспектам применения ПАВ (Ташкент, 1974), 8^{ой} и 9^{ой} Всесоюзных конференциях по поверхностным силам (Москва, 1985 и 1990 гг.), Всесоюзной конференции по коллоидно-химическим проблемам экологии (Минск, 1990 г.), 7^{ой} и 9^{ой} Международных конференциях по коллоидной химии и химии поверхности (Компьень, Франция, 1991 г.; София, 1997 г.), 12^{ой} и 14^{ой} Европейских конференциях по химии поверхности (Лунд, Швеция, 1992 г.; Антверпен, 1996), на Международных конференциях "Электрокинетические явления" (Рим, 1996 г.; Зальцбург, 1998 г.; Дрезден, 2000 г.; Краков, 2002 г.), «Химия и технологии кремнезема» (Мюлуз Франция, 1998 г.), на 1^{ой} и 2^{ой} конференциях «Химия высоко-организованных веществ и научные основы нанотехнологии» (С.-Петербург, 1996 и 1999 гг.); на рабочей группе по проекту IUPAC № 2001-035-1-100 "Измерения и интерпретация электрокинетических явлений" (Дрезден, 2000 г.; Краков, 2002 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 34 работы.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 307 страницах, содержит 103 рисунка и 29 таблиц. Список литературы включает 398 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулирована основная задача работы в целом.

В главе I представлен обзор современных представлений о механизмах образования поверхностного заряда на границе твердых тел с жидкими растворами электролитов, об электроповерхностных свойствах капиллярных и дисперсных систем. Проведено обсуждение экспериментальных методов определения различных электроповерхностных характеристик, а также модельных представлений, наиболее часто используемых для теоретического описания их зависимостей от химической природы поверхности и состава растворов. В частности, представлены выражения, полученные автором диссертации для зависимостей ТНЗ и ИЭТ амфотерных поверхностей оксидов в растворе фонового 1-1-зарядного электролита X^+Y^- от констант ионизации поверхностных гидроксильных групп (pK_{a1} и pK_{a2}) в результате двухступенчатой реакции кислотно-основного взаимодействия и от констант связывания (специфической адсорбции) (K_X и K_Y) ионов электролита с ионизированными группами

$$pH_{ТНЗ} = 0,5(pK_{a1} + pK_{a2}) + 0,5 \lg \frac{1 + K_Y a_Y}{1 + K_X a_X}, \quad (0)$$

$$pH_{ИЭТ} = 0,5(pK_{a1} + pK_{a2}) - \frac{(0,43F^2 N_s / C_1 RT)(K_Y a_Y - K_X a_X)}{2 + (K_{a1} / K_{a2})^{1/2} + K_Y a_Y + K_X a_X}, \quad (2)$$

где a_X и a_Y - активности ионов в растворе; N_s - поверхностная плотность гидроксильных групп; C_1 - электрическая емкость слоя Штерна; F - число Фарадея; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура. Очевидно, если $K_X > K_Y$ ($K_X < K_Y$), то с ростом концентрации электролита значение ТНЗ уменьшается (увеличивается), а ИЭТ увеличивается (уменьшается) относительно значения $0,5(pK_{a1} + pK_{a2})$. Как правило, такое смещение наблюдается на практике при преимущественной специфической адсорбции катионов (анионов).

В развитие общей теории электрокинетических явлений для случая тонкого ДЭС (ка $\gg 1$, где k - обратная дебаевская длина и a - радиус капилляра) и 1-1-зарядного электролита получены уравнения, отражающие взаимосвязь удельного заряда диффузной части ДЭС (σ_d), удельной поверхностной проводимости (K_s), коэффициента эффективности (α) и чисел переноса ионов ($\langle p \rangle$) в капиллярных системах:

$$K_s = (\sigma_d / 2) [(u^+ + u^-) \operatorname{th} (\psi_d F / 4RT) + (u^+ - u^-)], \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{4}{ka(A^2 - 1)} \left(1 + A \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \right), \quad (4)$$

$$\langle n_{\pm} \rangle = \frac{n_{\pm}^v}{1 + A(n_{-}^v - n_{+}^v)} \left[1 \mp A \frac{\alpha - 1}{\alpha} + \frac{A(n_{-}^v - n_{+}^v)}{\alpha} \right], \quad (5)$$

где $A = \text{cth}(F\psi_d/4RT)$, ψ_d - потенциал диффузной части ДЭС (внешней плоскости Гельмгольца), $u_{\pm}$ и $n_{\pm}^v$ - подвижности и числа переноса ионов в объеме раствора. Эти выражения особенно полезны при комплексных исследованиях электроповерхностных свойств, так как позволяют точно определить адекватность экспериментальных результатов используемым теоретическим представлениям. Так, например, в литературе высказывается мнение, что значения K_s практически не изменяются при вариации концентрации индифферентного электролита (С), а их увеличение с ростом С есть артефакт. Однако анализ выражения (3) с учетом уравнения теории Гуи-Чэпмена для σ_d показывает, что в приближении $\psi_d = \xi$ наклон зависимости $K_s(\lg C)$ может быть различным, так как увеличение или уменьшение K_s с ростом С определяется абсолютным значением производной $d\xi/d(\lg C)$.

В главе II изложена теория электромиграционного и конвективного переноса заряда диффузной части ДЭС вблизи дискретно заряженной твердой поверхности. В классической теории электрокинетических явлений предполагается, что фиксированный заряд равномерно распределен ("размазан") по поверхности, поэтому его электрическое поле одномерно, что значительно упрощает построение теории. Это представление вполне уместно при высокой плотности поверхностного заряда и при значительном удалении от поверхности (большем, чем расстояние между соседними дискретными поверхностными зарядами). Однако в случае неводных сред плотность поверхностного заряда может быть настолько малой, что расстояния между соседними зарядами могут быть сопоставимыми или даже большими дебаевской длины, а электрическое поле вблизи поверхности становится трехмерным. Поэтому, в частности, условную границу скольжения жидкости, которая служит для определения ξ -потенциала, нельзя считать эквипотенциальной.

Для теоретического описания эффектов, обусловленных дискретностью поверхностного заряда, использован микропотенциал $\psi = \psi_0 + \phi$, в котором величина ψ_0 соответствует непрерывному (размазанному) распределению заряда по поверхности, а трехмерная осциллирующая добавка ϕ отражает его дискретность. Путем совместного решения трехмерных уравнений Пуассона-Больцмана и Нернста-Планка для электромиграционного и конвективного переноса зарядов диффузной части ДЭС с соответствующими граничными условиями получены выражения для поверхностных избытков ионов, их подвижностей, поверхностной проводимости и тока течения для различных плотностей N^+ и N^- равномерно распределенных точечных поверхностных зарядов обоих знаков. Показано, что в отличие от модели равномерного распределения дискретность оказывает существенное влияние на перенос зарядов диффузной части ДЭС вблизи ТНЗ и что в самой ТНЗ поверхностные избытки ионов в растворе и поверхностная проводимость

имеют ненулевые положительные значения, а подвижности ионов вблизи поверхности заметно отличаются от объемных.

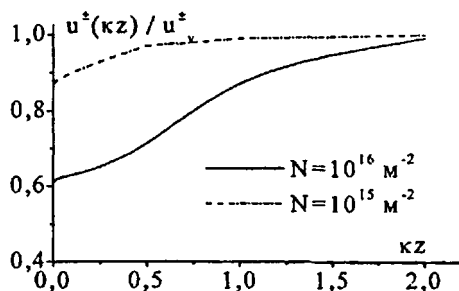


Рис.1. Теоретические зависимости эффективной относительной подвижности ионов от безразмерного расстояния от поверхности кварца в растворе 10^{-4} М КВг в бутанол-1 при двух значениях плотности поверхностных зарядов $N = N^+ + N^-$ в ТНЗ.

Эффект дискретности проявляется также и в различных значениях электрокинетического заряда σ_z и σ_z^{eff} , соответствующих дискретному и непрерывному распределениям поверхностного заряда при одинаковой величине тока течения. Отношения $\sigma_z / \sigma_z^{\text{eff}}$, вычисленные для кварца в различных растворителях вблизи ТНЗ (табл.1), отвечают таким плотностям зарядов $N^+ + N^-$, при которых эффект дискретности наиболее сильно выражен.

Таблица 1. Теоретические значения $\sigma_z / \sigma_z^{\text{eff}}$ кварца вблизи ТНЗ в различных средах.

	$N^+ + N^- (\text{м}^{-2})$	$\kappa\delta'^*)$		
		0,005	0,02	0,1
вода	10^{17}	1,04	1,03	1,02
	10^{16}	3,23	2,38	1,43
бутанол-1	10^{16}	1,06	1,06	1,03
	$5 \cdot 10^{15}$	2,38	2,16	1,33
гептан	10^{15}	1,14	1,11	1,05

*) $\kappa\delta'$ - безразмерное расстояние между границей скольжения и поверхностью.

В главе III рассмотрены различные способы классификации неводных растворителей, основные физико-химические свойства неводных растворов электролитов, а также представлен обзор известных представлений о механизмах образования и особенностях ДЭС в неводных средах.

Разнообразие физических и химических свойств жидкостей делает невозможной единую классификацию последних с учетом каждого признака. Поэтому индивидуальные растворители отличаются по одному или двум свойствам, которые представляются наиболее важными для изучаемого

процесса или явления. При сравнении электростатических взаимодействий в жидких средах наиболее важными физическими характеристиками являются их относительная диэлектрическая проницаемость и собственная удельная электропроводность (K_v), по значениям которых жидкости обычно относят к группам неполярных, среднеполярных и высокополярных растворителей. Те жидкости, которые имеют значения $K_v < 10^{-8}$ См/м, называют жидкими диэлектриками. При исследовании химических взаимодействий в неводных растворах обращают внимание на их кислотно-основной (донорно-акцепторный) характер. Поэтому по Бренсгеду протолитические растворители отличаются от апротонных, а по Льюису - донорные от акцепторных. В качестве относительной меры основности и кислотности используют числа Гутмана DN и AN. Интенсивность такого взаимодействия определяет не только растворимость и диссоциацию электролитов в неводных средах, но и автоионизацию их молекул (образование ионов лиата и лиония).

Характерной особенностью большинства неводных растворов электролитов по сравнению с водными является неполная диссоциация и образование различных ионных ассоциатов. Поэтому для оценки ионной силы таких растворов и дебаевской характеристической длины (δ) необходимо знать степень диссоциации электролита (α), которая определяется по данным кондуктометрических измерений. В случаях неполярных или слабополярных растворителей погрешность экспериментального определения α весьма велика. Поэтому для вычисления значения δ часто используются формулы:

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 D}{K_v}} \quad (6)$$

и

$$\delta = \sqrt{\tau D}, \quad (7)$$

где D - эффективный коэффициент диффузии электролита, K_v - удельная электропроводность раствора электролита с концентрацией C_v , $\tau = \epsilon \epsilon_0 / K_v$, τ - время релаксации электрического заряда в растворе. Низкие значения ионной силы и электропроводности растворов электролитов в органических раство-рителях (особенно в неполярных) приводят к весьма высоким значениям δ и τ . Например, в растворе ионного ПАВ с общей концентрацией 0,001 М в жидком углеводороде ($\epsilon = 2$, $K = 10^{-10}$ См/м) $\delta = 10$ мкм и $\tau = 0,1$ с и, следовательно, превышают соответствующие величины для водного раствора 0,001 М KCl более, чем на три порядка.

Как следует из обзора литературы, наиболее универсальным механизмом образования поверхностного заряда твердых тел, также как растворения и диссоциации электролитов в жидких средах, являются реакции донорно-акцепторного или льюисовского кислотно-основного взаимодействия растворителей с поверхностями, приводящие к возникновению поверхностных комплексов и их диссоциации. Характер и интенсивность таких взаимодействий определяется соотношением донорно-акцепторных свойств

как растворителя, так и твердой поверхности. Специфическая адсорбция ионов электролитов (особенно многозарядных неорганических и однозарядных органических ионов) в неводных растворителях так же, как и в воде, является другой причиной образования поверхностного заряда. Из-за сложностей в проблемах ионометрии неводных сред данные об измерении адсорбции ионов практически в литературе отсутствуют. Поэтому удельную величину поверхностного заряда, как правило, оценивают по результатам электрокинетических измерений, т.е. по величине электрокинетического заряда. В ряде случаев (особенно в неполярных жидкостях) это вполне оправдано, т.к. из-за низкой ионной силы растворов толщина диффузной части ДЭС настолько велика и электрический потенциал так медленно убывает при удалении от поверхности, что электрокинетический потенциал (заряд) можно считать равным поверхностному. По этой же причине низкая и электрическая емкость ДЭС в неполярных жидкостях. Поэтому **ζ -потенциал** может иметь умеренно высокие значения при исключительно малой плотности поверхностного заряда, прямые измерения которого недоступны какими-либо другими методами физико-химического анализа.

Известно, что следы воды всегда присутствуют даже в хорошо осушенных неводных растворителях и используемых электролитах, поэтому ее распределение между твердой поверхностью и объемом раствора должно сказываться на электроповерхностных свойствах. Отмечено, в частности, что адсорбция воды из неполярных жидкостей на гидрофильных поверхностях смещает кислотно-основное протолитическое равновесие и делает поверхностный заряд более положительным. Можно предполагать, что в этом случае наличие адсорбционного слоя воды должно проявиться в аномально высокой поверхностной проводимости, учет которой необходим для определения корректных значений **ζ -потенциала** по данным электрокинетических измерений.

О механизмах образования и строении ДЭС на твердых поверхностях в неводных средах, как правило, судят на основе анализа одного из электроповерхностных свойств исследуемой системы, преимущественно электрокинетического потенциала. Однако, как показывает опыт изучения водных дисперсных и капиллярных систем, более полную информацию можно получить при проведении комплексных исследований, подразумевающих совместное определение различных электроповерхностных характеристик.

В главе IV представлены методы и результаты комплексных исследований электроповерхностных свойств твердых тел в неводных растворах электролитов. Объектами исследования являлись порошки оксидов кремния, титана и алюминия, пористые стеклянные мембраны (фильтры Шотта), цилиндрические и плоскопараллельные капилляры из кварцевого стекла в контакте с растворами электролитов в таких органических растворителях, как амфипротные: этанол (EtOH) и бутанол-1 (BuOH); апротонные диполярные: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), ацетон (Ац) и нитрометан (НМ); а также низкополярные: диоксан (ДО) и гептан (Гп). Их

основные физические и донорно-акцепторные свойства представлены в табл. 2 и на рис.2.

Таблица 2. Физические свойства используемых органических растворителей при температуре 25° С.

растворители	d, г/см ³	ε	η, сПз	t _{кип} , °С	t _{пл} , °С
EtOH	0,785	24,3	1,08	78	-114
BuOH	0,806	17,1	2,59	118	-90
ДМСО	1,096	46,7	1,99	189	18
ДМФА	0,944	36,7	0,80	153	-61
Ацетон	0,785	20,7	0,32	56	-95
НМ	1,131	37,8	0,62	101	-29
Диоксан	1,033	2,2	1,30	101	-
Гептан	0,684	1,9	0,42	98	-

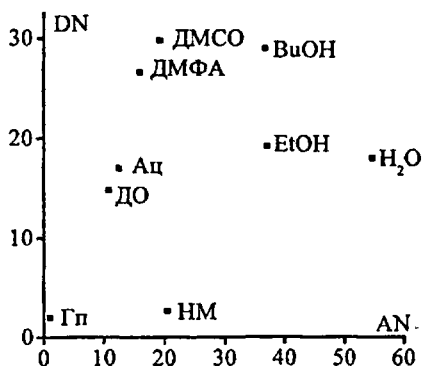


Рис. 2. Донорно-акцепторные свойства исследованных растворителей.

В качестве электролитов использовали HBr, LiBr, NaBr, KBr, CsBr, SrBr₂, AlBr₃, HCl, LiCl, NaCl, NaOH, бромиды тетраалкиламмония (ТААБ): тетраметиламмония (ТМАБ), тетраэтиламмония (ТЭАБ), тетрабутиламмония (ТБАБ), тетраоктиламмония (ТОАБ) и тетрадециламмония (ТДАБ), а также катионоактивный бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и анионоактивные диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ), дибутилнафталинсульфонат натрия (некаль) и додецилсульфат натрия (ДСН).

Комплексность исследований электроповерхностных свойств заключалась в определении зависимостей электрокинетического потенциала ξ (заряда σ_e) и удельной поверхностной проводимости K_s от концентрации электролитов в каждой из исследуемых капиллярных и дисперсных систем и в их сопоставлении с соответствующими изотермами адсорбции ионов.

Величину K_s определяли методом кондуктометрии при известных коэффициентах структурного сопротивления порошковых диафрагм и геометрических размерах одиночных капилляров, а в случаях разбавленных суспензий — по зависимостям их относительной электропроводности от объемной доли частиц с использованием теории Вагнера. Значения ζ -потенциала определяли по данным электрокинетических измерений (потенциала и тока течения в насыпных порошковых диафрагмах и одиночных капиллярах или электрофоретической подвижности частиц в разбавленных суспензиях с учетом экспериментальных значений поверхностной проводимости и возможного перекрытия диффузных слоев ДЭС в порах и капиллярах (параметра $ka < 1$). Для получения изотерм адсорбции электролитов использовали различные методы аналитического определения концентрации ионов в неводных растворах до и после их контакта с навесками порошков.

На полученных таким образом зависимостях ζ -потенциала кварца от концентрации бромидов щелочных металлов в бутаноле-1 (рис. 3) и этаноле (рис. 4) обнаружена инверсия знака ζ с отрицательного на положительный (ИЭТ), что является существенной особенностью по сравнению с водными растворами и свидетельствует о преимущественной специфической адсорбции катионов. Значения ИЭТ увеличивались в ряду $CsBr < KBr < NaBr < LiBr$, в котором возрастала также растворимость этих электролитов в спиртах и, следовательно, степень сольватации соответствующих катионов.

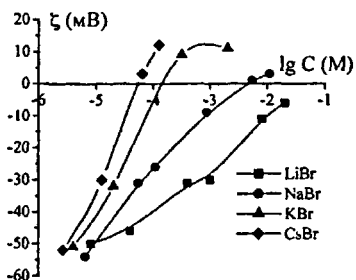


Рис. 3. Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации бромидов щелочных металлов в бутаноле-1.

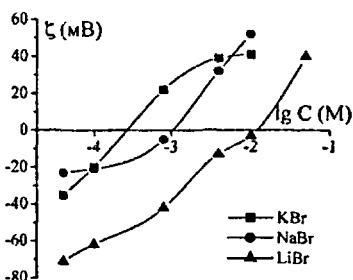


Рис. 4. Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации бромидов щелочных металлов в этаноле.

Изотермы адсорбции ионов на поверхности кварца из спиртовых растворов KBr и $NaBr$ (рис. 5 и 6) свидетельствуют о преимущественной адсорбции катионов по сравнению с анионами Br^- , что соответствует данным электрокинетических измерений.

Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации ТААБ и ионных ПАВ в бутаноле-1 (рис. 7, 8) также указывают на определяющее влияние сольватации и сродства органических ионов к спиртам на их специфическое взаимодействие с поверхностью кварца. Это подтверждается характером по-

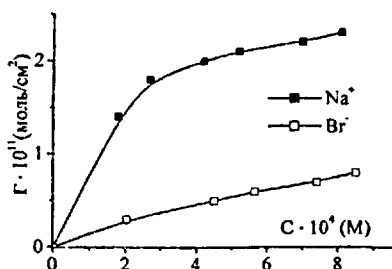


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов на поверхности кварца из растворов NaBr в бутаноле-1.

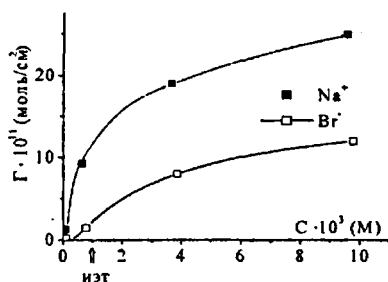


Рис. 6. Изотермы адсорбции ионов на поверхности кварца из растворов NaBr в этаноле.

лученных изотерм адсорбции ионов. Так, например, адсорбционная способность катионов TAA^+ по сравнению с анионами Br^- уменьшается в ряду $\text{TMAБ} > \text{TЭАБ} > \text{ТБАБ} > \text{ТОАБ} > \text{ТДАБ}$, в котором растворимость этих солей в бутаноле увеличивается, а значения ζ -потенциала становятся более отрицательными (значения ИЭТ более высокими).

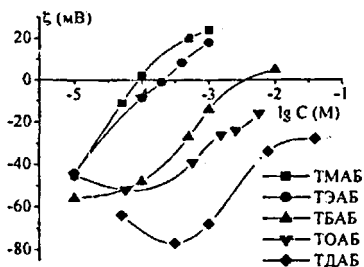


Рис. 7. Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации ТААБ в бутаноле-1.

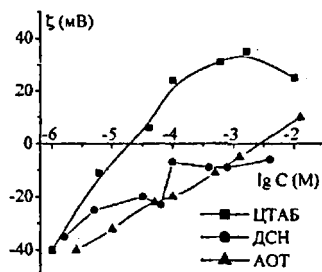


Рис. 8. Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации ПАВ в бутаноле-1.

Установлено, что ζ -потенциал кварца в спиртовых растворах 1-1-зарядных электролитов зависят не только от химической природы катиона, но и аниона. Более высокая адсорбционная способность анионов в этанольных растворах NaCl и NaOH по сравнению с растворами NaBr приводит к смещению ζ -потенциала кварца в сторону более отрицательных значений (рис. 9). Однако совместная специфическая адсорбция катионов проявляется в ИЭТ (0,01 М) даже в случае NaOH, анион которого для поверхностей оксидов в водных растворах считается потенциалопределяющим. Влияние другого "потенциалопределяющего" иона H^+ на ζ -потенциал кварца также зависит от природы аниона электролита (рис. 10). Значение ИЭТ кварца в этанольном растворе HBr на порядок выше, чем в таком же растворе NaBr, и практически совпадает с раствором NaCl, т.е.

специфическое взаимодействие катионов Na^+ не слабее, чем H^+ , а анионов уменьшается в ряду $\text{Cl}^- \sim \text{OH}^- > \text{Br}^-$. Это обстоятельство приводит к заключению, что в неводных системах понятия “потенциалопределяющего иона” и “индифферентного” электролита теряют физический смысл.

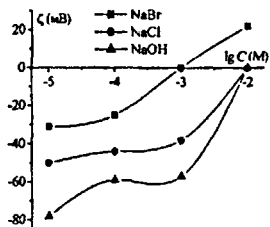


Рис. 9. Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации NaBr , NaCl и NaOH в этаноле.

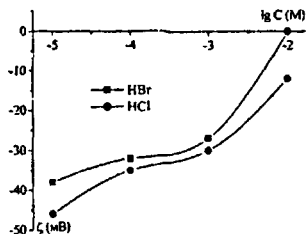


Рис. 10. Зависимости ζ -потенциала кварца от концентрации HBr и HCl в этаноле.

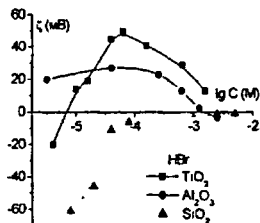


Рис. 11. Зависимости ζ -потенциала TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 от концентрации HBr в бутаноле-1.

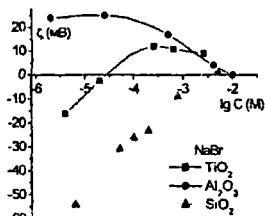


Рис. 12. Зависимости ζ -потенциала TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 от концентрации NaBr в бутаноле-1.

Показано, что природа оксида сильно проявлялась в характере зависимостей ζ -потенциала от концентрации и состава электролитов в спиртовых растворах (рис. 11 и 12). В разбавленных растворах значения ζ -потенциала TiO_2 по сравнению с SiO_2 менее отрицательны, а Al_2O_3 даже положительны. Смещение зависимостей ζ ($\lg C$) в сторону положительных значений, увеличивающееся в ряду $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$, соответствует увеличению основности (уменьшению кислотности) поверхностных гидроксильных групп. Это отвечает представлению об общности механизма образования поверхностного заряда оксидов в спиртах и воде за счет реакций кислотно-основного взаимодействия между растворителем и поверхностью. С ростом концентрации электролитов ζ -потенциал оксидов смещался в сторону положительных значений, причем специфическая адсорбция ионов Na^+ оказывала такое же влияние на величину ζ -потенциала оксидов, как и потенциалопределяющие катионы H^+ . Значения ζ -потенциала частиц Al_2O_3 в

растворе НВг изменялись с положительных на отрицательные, что можно с уверенностью считать проявлением специфической адсорбции анионов Br^- .

Зависимости ζ -потенциала оксидов от концентрации органических электролитов ТААБ в бутанольных растворах (рис. 13 и 14) показывают, что в случае поверхностей TiO_2 и Al_2O_3 катионы ТАА по своему влиянию на эту величину располагаются в тот же лиотропный ряд, который обнаружен для SiO_2 . С уменьшением длины углеводородного радикала катиона значения ζ смещаются в положительную область, что соответствует повышению поверхностной активности катионов в ряду $\text{TOA}^+ < \text{TBA}^+ < \text{TMA}^+$, обусловленному уменьшением дисперсионного взаимодействия углеводородных цепей катионов со спиртом. Инверсия знака ζ -потенциала Al_2O_3 свидетельствует о специфическом взаимодействии с поверхностью не только однозарядных органических катионов, но и анионов брома. Для однозарядных анионов такая инверсия возможна, если имеет место их взаимодействие с неионизированными поверхностными гидроксильными группами с образованием поверхностных комплексов $-\text{SOH}-\text{Br}^-$.

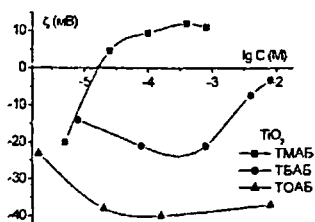


Рис. 13. Зависимости ζ -потенциала TiO_2 от концентрации ТААБ в бутаноле-1.

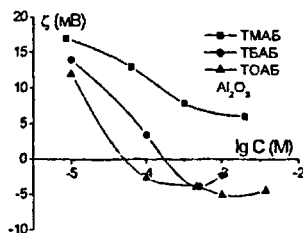


Рис. 14. Зависимости ζ -потенциала Al_2O_3 от концентрации ТААБ в бутаноле-1.

Обнаруженная инверсия знака ζ -потенциала оксидов в спиртовых растворах электролитов типа X^+Y^- возможна лишь при специфическом взаимодействии ионов X^+ и Y^- с неионизированными поверхностными гидроксильными группами, результатом которого является образование поверхностных комплексов



Поэтому в этом случае электрокинетический заряд поверхности σ_ζ , который, как и ζ -потенциал, является важным электроповерхностным свойством, представляется суммой четырех компонентов

$$\sigma_\zeta = F ([-\text{SOH}^+] - [\text{SO}^-] + [-\text{SOH}] - [-\text{SOH}-\text{Y}^-]) \quad (8)$$

Первые два из них обусловлены реакциями протолитического взаимодействия поверхности с растворителем, а два последних - адсорбционной активностью ионов электролита по отношению к неионизированным гидро-

кислым группам. Действительно, зависимости $\sigma_z(\lg C)$, вычисленные по $\xi(\lg C)$ для исследованных оксидов в спиртовых растворах 1-1-зарядных электролитов, обнаруживали одни и те же закономерности. В качестве примера на рис. 15 и 16 представлены данные для оксидов в бутаноле-1. В разбавленных растворах электролитов электрокинетический заряд каждого оксида практически не зависел от природы ионов. ТНЗ смещалась в область более высоких концентраций при переходе от SiO_2 к Al_2O_3 . В более концентрированных растворах величина σ_z определялась плотностями поверхностных комплексов, зависящими от природы как оксида, так и адсорбирующего иона.

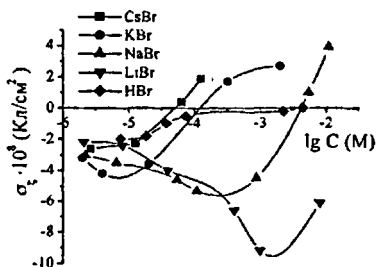


Рис.15. Зависимости электрокинетического заряда кварца от концентрации электролитов в бутаноле-1.

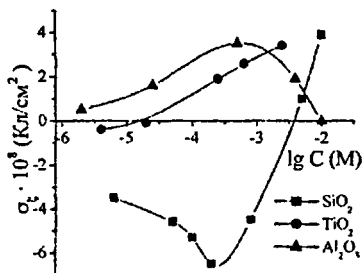
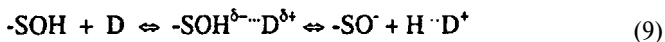


Рис. 16. Зависимости электрокинетического заряда оксидов от концентрации NaBr в бутаноле-1.

Зависимости электрокинетического заряда SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 от концентраций 1-1-зарядных электролитов в диполярных апротонных растворителях отражают существенную роль физико-химической природы последних при образовании ДЭС оксидов. В очень разбавленных растворах его знак для всех оксидов был отрицательным (рис. 19 и 20), а абсолютные значения уменьшались в ряду $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$. В той же последовательности понижается акцепторная способность соответствующих поверхностных гидроксильных групп при их взаимодействии с донорными молекулами растворителей, приводящему к диссоциации согласно реакции "нуклеофильной атаки"



Характер зависимостей $\sigma_z(\lg C)$ оксидов при высоких концентрациях электролитов в апротонных растворителях определялся не только физико-химической природой поверхности, но и состоянием (сольватацией) ионов электролитов. По сравнению со спиртовыми растворами эти зависимости для кварца имеют несколько иной вид. Для него с ростом концентрации инверсия знака σ_z не наблюдается. Напротив, происходит монотонное увеличение по

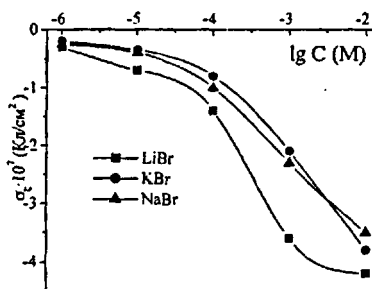


Рис. 17. Зависимости электрокинетического заряда кварца от концентрации LiBr, KBr и NaBr в ДМСО.

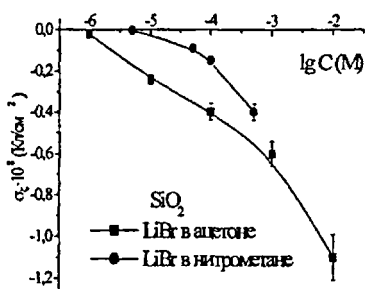


Рис. 18. Зависимости электрокинетического заряда кварца от концентрации LiBr в ацетоне и нитрометане.

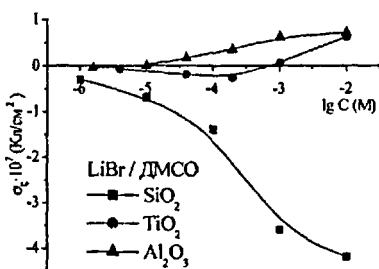


Рис. 19. Зависимости электрокинетического заряда оксидов от концентрации LiBr в ДМСО.

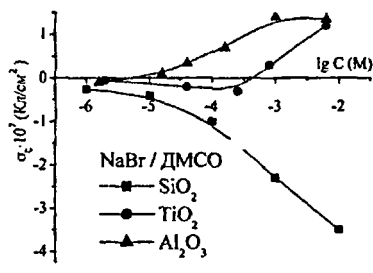


Рис. 20. Зависимости электрокинетического заряда оксидов от концентрации NaBr в ДМСО.

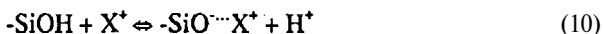
абсолютной величине его отрицательных значений, которые зависят от природы катиона и уменьшаются в ряду $\text{LiBr} > \text{NaBr} > \text{KBr}$. Это объясняется сильным специфическим взаимодействием слабо сольватированных анионов брома, проявляющих донорную способность и, следовательно, конкурирующих с молекулами растворителей при их взаимодействии с неионизированными силанольными группами, а также специфическим взаимодействием катионов с депротонированными и слабосольватированными силанольными группами ($-\text{SiO}^-$), усиливающимся в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Концентрации этих электролитов, соответствующие ИЭТ для TiO_2 и Al_2O_3 (табл. 3), также свидетельствуют о существенном влиянии на специфическую адсорбцию катионов как их состояния (степени сольватации) в исследуемых растворителях, так и донорно-акцепторных свойств поверхностных гидроксильных групп.

Изотермы адсорбции ионов на поверхностях оксидов из растворов бромидов щелочных металлов в ДМСО и ДМФА позволяют сделать вывод о неэквивалентной адсорбции катионов и анионов электролитов. В случае

Табл. 3. Значения $\lg C_{\text{ИЭТ}} (M)$ для оксидов титана и алюминия в растворах LiBr, NaBr и KBr в ДМСО и ДМФА.

	ДМСО			ДМФА	
	LiBr	NaBr	KBr	NaBr	KBr
TiO ₂	-3,1	-3,3	-3,5	-2,1	-3,5
Al ₂ O ₃	-5,0	-5,2	-5,5	-3,2	-3,9

кварца и растворов KBr и NaBr в диполярных апротонных растворителях изотермы имеют лэнгмюровский характер, причем адсорбция катионов заметно превышает адсорбцию анионов. Так же, как и в спиртовых растворах, отсутствие эквивалентности свидетельствует об ионообменном характере адсорбции катионов K^+ и Na^+ , которые обмениваются с более сильно сольватированными протонами в результате реакции



В результате этой реакции должно происходить подкисление растворов после их контакта с кварцем. Такая адсорбция не влияет на электрокинетический заряд, величина которого при достаточно высоких концентрациях электролитов определяется адсорбцией катионов и анионов на неионизированных силанольных группах

$$\sigma_{\Sigma} \approx F ([-\text{SOH}] - [-\text{SOH Br}^-]) \quad (11)$$

Приблизительно одинаковые значения разностей $\Gamma_{Na} - \Gamma_{Br}$ и $\Gamma_K - \Gamma_{Br}$ удовлетворительно согласуются с практически одинаковыми зависимостями $\sigma_{\Sigma}(\lg C)$ кварца в растворах NaBr и KBr, а отсутствие адсорбции на кварце сильно сольватированных в ДМСО катионов Li^+ - с более отрицательными значениями σ_{Σ} .

Зависимости удельной поверхностной проводимости оксидов K_s от концентрации бромидов щелочных металлов в спиртах и диполярных апротонных растворителях (рис. 21 и 22) имели одинаковый характер. С ростом концентрации значения K_s монотонно увеличивались и были отличны от нуля в ИЭТ. Из сравнения этих зависимостей с соответствующими изотермами адсорбции ионов и зависимостями $\sigma_{\Sigma}(\lg C)$ следует вывод об основном вкладе специфически адсорбированных ионов в поверхностную проводимость. Используя данные адсорбционных измерений и считая, что специфически адсорбированные ионы имеют такую же подвижность, как и в объеме раствора, проведены расчеты K_s по формуле

$$K_s^{\text{ads}} = \lambda_0^+ \Gamma^+ + \lambda_0^- \Gamma^-, \quad (12)$$

где Γ^+ и Γ^- - величины адсорбции ионов электролита, а λ_0^+ и λ_0^- - ионные эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении. Из сопоставления результатов таких расчетов с экспериментальными данными

(табл. 4) можно заключить, что подвижность специфически адсорбированных ионов в 1,5 - 2 раза меньше объемных значений.

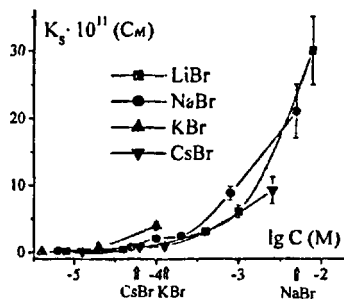


Рис. 21. Зависимости удельной поверхностной проводимости кварца от концентрации электролитов в бутаноле-1. Стрелками показаны ИЭТ.

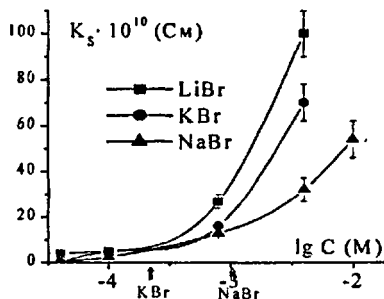


Рис. 22. Зависимости удельной поверхностной проводимости кварца от концентрации электролитов в этаноле. Стрелками показаны ИЭТ.

Табл. 4. Удельная псверхностная проводимость $K_s \cdot 10^{10}$ (Cm) кварца в этанольных растворах NaBr и KBr.

	C (M)	10^{-4}	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$
NaBr	K_s^{ads}	$5,3 \pm 0,8$	22 ± 2	56 ± 3
	K_s^{exp}	$2,6 \pm 0,4$	13 ± 1	32 ± 5
KBr	K_s^{ads}	$7,1 \pm 0,8$	27 ± 2	84 ± 4
	K_s^{exp}	$5,0 \pm 0,6$	16 ± 2	70 ± 10

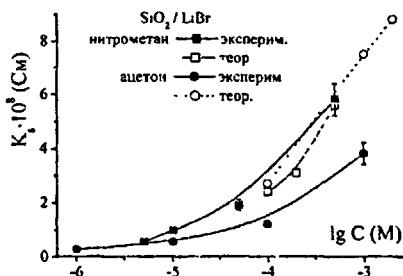


Рис. 23. Зависимости экспериментальных и теоретических значений K_s от концентрации LiBr в нитрометане и ацетоне.

Результаты аналогичных расчетов, выполненных для кварца и растворов LiBr в нитрометане и ацетоне, представлены на рис. 23 вместе с экспериментальными зависимостями $K_s(\lg C)$. Их сопоставление приводит к заключению о том, что в случае нитрометана поверхностная подвижность

ионов близка к объемным значениям, а в случае ацетона, как и в спиртах, она в 1,5 - 2 раза меньше.

Показано, что присутствие следовых количеств воды (< 1 об. %) в таких гидрофильных растворителях, как этанол, бутанол-1, ДМСО и ДМФА, не вызывало существенное изменение электроповерхностных свойств оксидов. Результаты акваметрических измерений по методу Фишера свидетельствовали об отсутствии заметной адсорбции воды на поверхностях оксидов при ее концентрациях в исследованных растворителях до 4 об. %, а в этаноле - до 6 об. %. Напротив, обнаружено, что после контакта с порошками оксидов содержание воды в таких органических растворителях даже несколько увеличивалось, что обусловлено дегидратацией поверхностей. Эти обстоятельства позволили считать, что составы таких водно-органических растворителей вблизи поверхности существенно не отличались от объемных, т.е. «толстые» адсорбционные слои воды отсутствовали. Вместе с тем, увеличение содержания воды в растворах электролитов в изученных растворителях до 4-10 об. % приводило к заметным изменениям электроповерхностных свойств оксидов, что обусловлено увеличением степени гидратации (пересольватации) ионов, изменяющем их адсорбционную способность.

Значения **ξ-потенциала**, коэффициента эффективности **α** и удельной поверхностной проводимости **K_s** для насыпных диафрагм из кварцевого порошка и стеклянных фильтров в растворах ионных ПАВ (некаля и АОТ) в н-гептане (табл. 5 и 6) свидетельствуют о проявлении существенных особенностей электроповерхностных свойств при переходе от полярных растворителей к неполярным. Аномально высокие значения **α** и довольно низкие произведения **ка** для крупных пор в диафрагмах (**a** ~ 1 мкм) указывают на необходимость учета поверхностной проводимости и перекрытия диффузных слоев для обеспечения корректного определения **ξ-потенциала** даже в случае грубодисперсных систем. Об этом свидетельствуют значения $\xi = \alpha \xi^{Sm}$, где ξ^{Sm} - электрокинетический потенциал, вычисляемый

Табл.5. Электроповерхностные свойства насыпных диафрагм из порошка кварца при различной концентрации некаля в н.гептане (t= 21° С).

$C \cdot 10^3, M$	α	$\delta, \mu m$	ka	$K_s \cdot 10^{14}, Cm$	ξ, mB	ξ°, mB
0,005	52	7,0	0,4	0,2	0,65	7,5
0,05	14	1,6	1,6	1,1	2,8	7,7
0,14	7,2	1,0	2,6	1,5	4,7	7,7
0,29	3,9	0,7	3,7	1,5	7,6	10,5
0,9	2,1	0,4	6,5	1,4	9,3	11,0
1,8	1,6	0,3	8,7	1,4	10,2	11,5
3,2	1,3	0,2	13	1,5	12,5	13,5

по уравнению Смолуховского для потенциала течения без учета и с учетом поверхностной проводимости и перекрытия диффузных слоев в порах диафрагм (ζ^*).

Табл. 6. Электроповерхностные свойства кварца (насыпные диафрагмы) и стекла (фильтр Шотта) при различной концентрации АОГ в н-гептане. ($t = 21^\circ\text{C}$).

Объект	$C \cdot 10^3, \text{М}$	κa	α	$\zeta, \text{мВ}$	$\zeta^*, \text{мВ}$	$K_s \cdot 10^{14}, \text{См}$
Кварц	0,22	0,9	4,2	0,7	3,8	2,4
30-60 мкм	1,1	1,7	3,7	4,1	6,7	5,1
$a = 7,6 \text{ мкм}$	4,4	3,6	2,0	7,6	10,4	8,0
	13,2	6,3	1,3	10,3	10,4	13
Стекло	0,22	0,12	2,1		-12	0,094
	1,1	0,22	2,2		-5	0,12
$a = 1,0 \text{ мкм}$	2,2	0,29	2,6		-3	0,32
	4,4	0,48	2,6		-0,8	0,93

Обнаружено, что кварц и стекло имеют невысокие, но различные по знаку значения ζ^* - **потенциала**, которые слабо изменяются с ростом концентрации анионоактивных ПАВ в гептане. Результаты расчетов эффективного электрокинетического заряда $\sigma_{\zeta}^{\text{eff}}$ показали, что в случае неполярного растворителя эта величина (10^{-4} Кл/м^2) на четыре порядка меньше, чем в полярных средах. При $|\zeta| = 10 \text{ мВ}$ и $\delta = 1 \text{ мкм}$ один элементарный поверхностный заряд занимает площадь порядка 1 мкм^2 , что вызывает необходимость учета дискретности поверхностного заряда для корректного определения величины электрокинетического заряда. Оценка степени диссоциации адсорбированных молекул ионных ПАВ, выполненная по формуле $\alpha' = \sigma_{\zeta}^{\text{eff}} / \Gamma$, где Γ - адсорбция ПАВ на силикатных поверхностях из растворов в гептане, по порядку величины равная $10^{-10} \text{ моль/см}^2$, показала, что эта величина имеет очень низка ($10^{-6} - 10^{-7}$) и приблизительно соответствует степени диссоциации этих ПАВ в гептане. В этом случае поверхностная плотность дискретных зарядов $\tilde{N} = \alpha' \Gamma N_A \ll 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Поэтому поправка на эффект дискретности исключительно мала (см. табл. 1) и, следовательно, следует считать, что $\sigma_{\zeta}^{\text{eff}} = \sigma_{\zeta}$.

Удельная поверхностная проводимость K_s , вычисленная по данным кондуктометрических измерений, имеет порядок $10^{-14} - 10^{-15} \text{ См}$, т.е. на 4 - 5 порядков меньше, чем для оксидов в полярных растворителях. Однако такие значения представляются аномально высокими, если учесть чрезвычайно низкую степень диссоциации ПАВ и, следовательно, ионную силу и объемную электропроводность растворов электролитов в неполярных растворителях. Изотермы адсорбции следовых количеств воды на гидрофильной поверхности кварца из растворов указанных ПАВ в гептане свидетельствуют, что в отличие от спиртовых сред такая высокая проводимость обусловлена наличием водной адсорбционной пленки. Показано (рис.24), что при различ-

ной влажности системы коэффициенты эффективности а однозначно определяются величиной молярного соотношения $[H_2O] / [ПАВ]$.

Аналогичные закономерности обнаруживаются и при рассмотрении зависимостей удельной поверхностной проводимости K_s стекла от концентрации растворов АОТ в гептане при различной влажности.

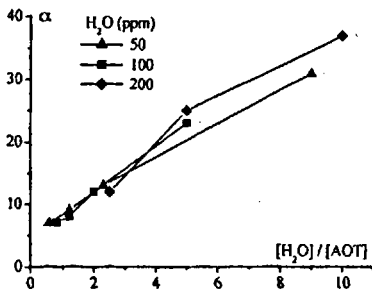


Рис. 24. Зависимости коэффициента эффективности в порах стеклянной диафрагмы от молярного соотношения $[H_2O]/[ПАВ]$ в н.гептане.

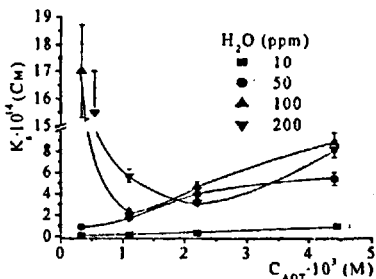


Рис. 25. Зависимости удельной электропроводности стекла от концентрации АОТ в н.гептане при различной влажности растворов.

В более сухих условиях значение K_s несколько увеличивается с ростом концентрации АОТ ($C_{АОТ}$). Добавление воды к исходным растворам приводит к резкому увеличению K_s при малых $C_{АОТ}$ и к такому же экстремальному характеру зависимостей K_s ($C_{АОТ}$), который наблюдался для зависимостей адсорбции $\Gamma_{H_2O}(C_{АОТ})$ воды на аэросиле. Последнее свидетельствует в пользу адсорбционно-пленочного механизма поверхностной проводимости и указывает на то, что наиболее существенным параметром, определяющим распределение воды между твердой поверхностью и объемом раствора и, следовательно, величину K_s , является молярное отношение $m = [H_2O] / [ПАВ]$.

Установленные закономерности подтверждают высказанные выше предположения о механизмах поверхностной проводимости гидрофильных поверхностей твердых тел для растворов ПАВ в углеводородных жидкостях. В относительно сухих условиях, т.е. при концентрации воды (< 50 ppm) меньшей, чем ее растворимость в чистых алифатических углеводородах при нормальной температуре, такая проводимость обусловлена электромиграционной подвижностью адсорбированных и частично гидратированных ионов ПАВ и коррелирует с адсорбцией последнего. При увеличении содержания воды часть ее связывается с полярными группами молекул ПАВ, как индивидуальных, так и входящих в состав предмицеллярных ассоциатов в растворе ниже ККМ, или солюбилизируется обратными мицеллами в растворе выше ККМ, а другая часть адсорбируется на гидрофильной поверхности. Распределение воды между такой поверхностью и объемом раствора ПАВ существенным образом зависит от молярного

отношения $m = [H_2O] / [AOT]$. При $m > 10$ большая часть воды находится на поверхности в виде адсорбционной пленки, содержащей ионизированные молекулы ПАВ и имеющей очень высокую электропроводность по сравнению с раствором. При уменьшении молярного отношения поверхностная проводимость сначала падает в интервале $10 > m > 2$ из-за меньшей адсорбции воды в результате ее преимущественной сольubilизации в обратных мицеллах ПАВ, а затем увеличивается при $m < 2$ с ростом адсорбции частично гидратированных и ионизированных молекул или ассоциатов ионного ПАВ.

Глава V посвящена изучению явления электризации неполярных жидкостей при их течении по трубам в турбулентном режиме. Представлен обзор теоретических представлений, согласно которым это явление обусловлено интенсивным конвективным переносом заряда диффузной части ДЭС при очень медленной его релаксации, что приводит к широкомасштабному отклонению от электронейтральности различных частей системы. Показано, что известные варианты теории не способны описать это явление в широком интервале значений параметров, определяющих состояние ДЭС и режим течения, и, в частности, не могут предсказать знак генерируемого заряда. Поставлена задача, результатом решения которой явилось более общее выражение для тока течения как функции ξ – **потенциала**, справедливое в широком интервале изменения электропроводности жидкости

$$I_s = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 d \bar{v} \xi}{\delta} \left\{ \exp(-\delta_1/\delta) + \frac{0,04 Re^{3/4}}{d} [\delta - (\delta + \delta_1) \exp(-\delta_1/\delta)] \right\}, \quad (13)$$

где d – диаметр трубы, $\bar{v}$ – средняя линейная скорость турбулентного потока, δ – **приведенная** толщина ДЭС, δ_1 – **толщина** ламинарного подслоя и Re – число Рейнольдса.

Разработан метод для исследования кинетики электризации неполярных жидкостей при их течении по трубам в турбулентном режиме. Его применение позволило изучить зависимость зарядных токов приемника жидкости, источника и трубы от времени при различной скорости течения растворов ионных ПАВ в петролейном эфире, гептане и диоксане. Показано, что обнаруженное широкомасштабное отклонение от электронейтральности различных частей системы обусловлено интенсивным конвективным переносом заряда диффузной части ДЭС в приемник при очень медленной его релаксации, появлением нескомпенсированного противоположного заряда стенки трубы, а также накоплением зарядов такого же знака в источнике в результате электрофильтрации.

На основе принципа периодического возвратно-поступательного течения жидкости по трубам разработан метод, позволяющий измерять ток течения при медленном процессе установления электрохимического равновесия между стенкой трубы и жидкостью. С использованием этого метода получены зависимости тока течения от электропроводности (концентрации) растворов ионогенного ПАВ в гептане при турбулентном режиме с

различной линейной скоростью течения в кварцевой трубе (рис. 26) и с использованием выражения (13) вычислены соответствующие значения электрокинетического потенциала (табл.7). Полученные таким образом значения **ζ -потенциала** плавленого кварца в растворах АОТ в гептане удовлетворительно согласуются с результатами определения этой величины для кристаллического кварца в растворах АОТ, полученными при ламинарном режиме течения через насыпные порошковые диафрагмы (табл. 6). Такое согласие свидетельствует о том, что уравнение (13) достаточно корректно для описания тока течения неполярной жидкости в турбулентном режиме в зависимости от ряда гидродинамических характеристик потока, электропроводности жидкости и, главное, от **ζ -потенциала** твердой поверхности, который является электрокинетическим свойством, однозначно определяющим величину тока течения как в ламинарном, так и турбулентном режимах.

Указанным методом проведены измерения тока течения I_{sm} при одинаковой средней линейной скорости турбулентного потока в трубе из нержавеющей стали для ряда коммерческих авиационных реактивных топлив и вычислены значения стационарного заряда $Q_s = I_{sm}\tau$, который является количественной мерой их электризуемости.

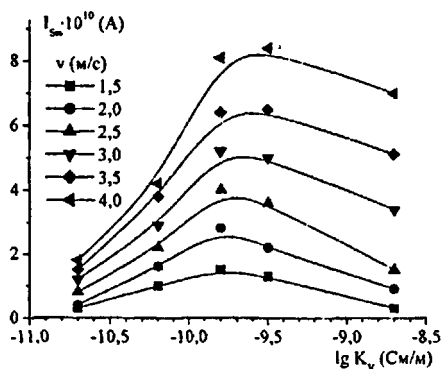


Рис. 26. Зависимости амплитуды тока течения I_{sm} от удельной электропроводности растворов АОТ в гептане при различной амплитуде линейной скорости течения.

Табл. 7. ζ -потенциал стенки кварцевой трубы (мВ), вычисленный по амплитуде тока течения I_{sm} при возвратно-поступательном течении растворов АОТ в гептане с различной концентрацией $C_{АОТ}$ и амплитудой линейной скорости v .

lg C _{АОТ} (M)	-5,65	-3,65	-3,47	-3,34	-2,25	
v (м /сек)	2	3,5	5,3	8,8	7,2	7,0
	3	3,5	5,5	8,2	7,5	7,0
	4	3,6	5,3	8,3	7,6	7,2

ВЫВОДЫ

1. В развитие общей теории электроповерхностных явлений в дисперсных системах получены аналитические выражения, характеризующие зависимости точки нулевого заряда и изоэлектрической точки амфотерных поверхностей твердых оксидов от констант реакций ионизации поверхностных гидроксильных групп и связывания с ними ионов фоновых электролитов. В рамках модифицированной модели ДЭС Гуи-Чэпмена предложены уравнения, отражающие взаимосвязь удельного заряда диффузной части ДЭС, удельной поверхностной проводимости, коэффициента эффективности и чисел переноса ионов в капиллярных системах.

2. Разработана теория электромиграционного и конвективного переноса заряда диффузной части ДЭС вблизи дискретно заряженной твердой поверхности. Получены уравнения для поверхностных избытков ионов и их подвижностей, а также для поверхностной проводимости и тока течения в зависимости от плотности равномерно распределенных точечных поверхностных зарядов обоих знаков. Показано, что при определенных условиях дискретность поверхностного заряда оказывает значительное влияние на перенос заряда. Отсутствие ее учета может приводить к существенному отличию экспериментальных данных от результатов расчета в соответствии с классической теорией электрокинетических явлений особенно в окрестности точки нулевого заряда.

3. Впервые проведено комплексное экспериментальное исследование электроповерхностных свойств (адсорбции ионов, заряда, поверхностной проводимости и электрокинетического потенциала) оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , а также стекол различного состава в растворах неорганических и органических электролитов (галогенидов металлов и ионных ПАВ) в неводных растворителях (амфипротных, диполярных апротонных, неполярных), существенно различающихся своей химической природой и физико-химическими свойствами. Показано, что в разбавленных растворах электролитов в протолитических этаноле и бутаноле-1, а также в апротонных диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ацетоне и нитрометане, электрокинетический потенциал и заряд оксидов определялся кислотно-основным взаимодействием твердых поверхностей с растворителями, причем абсолютные значения отрицательного заряда снижались в ряду $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

4. На основании результатов электрокинетических и адсорбционных измерений установлено, что в более концентрированных растворах указанных электролитов сильное влияние на электрокинетический потенциал оказывало специфическое взаимодействие анионов и катионов с поверхностью оксидов, которое в ряде случаев приводило к инверсии знака электрокинетического потенциала (ИЭТ), в том числе и в неводных растворах таких простых электролитов, как бромиды щелочных металлов, которые в водных растворах проявляют себя индифферентными по

отношению к поверхности оксидов. Проведен анализ влияния сольватации ионов и сродства молекул ПАВ к растворителю на наблюдаемые закономерности.

5. Обнаружено, что удельная поверхностная проводимость порошков оксидов и капилляров, изготовленных из кварцевого стекла, в органических растворителях монотонно увеличивалась с ростом концентрации электролитов и значительно отличалась от нуля в изоэлектрических точках. Такая закономерность обусловлена преобладающим вкладом в поверхностную проводимость катионов и анионов, специфически адсорбированных в слое Штерна. На основании сопоставления результатов, относящихся к поверхностной проводимости и адсорбции ионов, сделан вывод о том, что поверхностная подвижность специфически адсорбированных ионов в 1,5 - 2 раза ниже по сравнению с соответствующими величинами в объеме растворов.

6. В результате комплексных исследований электроповерхностных свойств оксидов в протолитических и апротонных растворителях в присутствии электролитов предложен механизм образования поверхностного заряда. Показано, что заряд возникает вследствие частичной ионизации поверхностных гидроксильных групп при их кислотно-основных реакциях с растворителем, а также благодаря локализованной специфической адсорбции ионов растворенных электролитов не только на ионизированных, но и на неионизированных гидроксильных группах.

7. Впервые исследовано влияние малых добавок воды на электроповерхностные свойства неводных дисперсных систем. Показано, что в случае гидрофильных растворителей такие добавки (до 1 об. %) не приводили к заметной адсорбции воды на поверхностях оксидов и к существенным изменениям их электроповерхностных свойств. Напротив, увеличение содержания воды от 10 до 400 ppm в растворах анионоактивного ПАВ в гидрофобном н-гептане вызывало образование адсорбционной пленки воды с различной толщиной на гидрофильной поверхности кремнезема, что проявлялось в экстремальном характере адсорбции воды и аномально высокой удельной поверхностной проводимости, зависящих от молярного соотношения [вода] / [ПАВ].

8. Решена задача конвективного переноса заряда диффузной части ДЭС при турбулентном течении неполярной жидкости в цилиндрической трубе. Получена зависимость тока течения от средней линейной скорости потока, электрокинетического потенциала стенки трубы, толщины ламинарного подслоя и приведенной толщины ДЭС. Разработан метод для исследования кинетики электризации неполярных жидкостей при их течении по трубам в условиях турбулентного режима. Его применение позволило изучить зарядные токи приемника жидкости, источника и трубы как функции времени при различной скорости течения растворов ионных ПАВ в петролейном эфире, гептане и диоксане. Показано, что обнаруженное широкомасштабное отклонение от электронейтральности различных частей системы обусловлено интенсивным конвективным переносом заряда

диффузной части ДЭС в приемник при очень медленной его релаксации, появлением не скомпенсированного противоположного заряда стенки трубы, а также накоплением зарядов такого же знака в источнике в результате электрофильтрации.

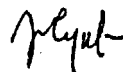
9. На основе принципа периодического возвратно-поступательного течения жидкости по трубам разработан метод, позволяющий измерять ток течения при медленном процессе установления электрохимического равновесия между стенкой трубы и жидкостью. С использованием этого метода получены зависимости тока течения при турбулентном режиме в кварцевой трубе от концентрации ионогенного ПАВ в гептане и вычислены соответствующие значения электрокинетического потенциала. Проведены измерения тока течения в стандартных условиях для ряда коммерческих авиационных реактивных топлив и по величине стационарного заряда осуществлена сравнительная оценка их электризуемости.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях :

1. Жуков А.Н. Исследование токов течения в неполярных жидкостях. // Вестник ЛГУ, Сер.4 (физика, химия). -1968. - Вып.2 (N 10). - С. 121 -129.
2. Жуков А.Н., Фридрихсберг Д.А., Шигловский К.Б. Изучение кинетики электризации неполярных жидкостей. // Вестник ЛГУ, Сер.4 (физика, химия). -1970. -Вып.2 (N 10).-С. 151 - 153.
3. Жуков А.Н., Кибирова Н.А., Сидорова М.П., Фридрихсберг Д.А. Измерения по поверхностной проводимости и электрокинетического потенциала в растворах ПАВ при переходе от водной среды к неполярной. // ДАН СССР. -1970. -Т. 194, № 1. -С. 130 -132.
4. Жуков А.Н., Фридрихсберг Д.А., Шигловский К.Б. Способ измерения интенсивности электризации жидких диэлектриков. / Авторское свидетельство на изобретение №308540, 13.04.1971.
5. Жуков А.Н., Сидорова М.П., Фридрихсберг Д.А., Чихачева Т.Н. Исследование изменений потенциалов и токов в процессе течения растворов электролитов через капиллярные системы. / В Сб. Электроповерхностные явления в дисперсных системах. -1972. -М: Наука. - С. 89 - 94.
6. Жуков А.Н. Учет поверхностной проводимости при вычислении электрокинетического потенциала. 1. Случай конического капилляра. // Коллоид, журн. -1974. -Т. 36, № 3, - С. 457 - 461.
7. Жуков А.Н. Учет поверхностной проводимости при вычислении электрокинетического потенциала. 2. Случай вращающегося диска. // Коллоид, журн. -1974. -Т. 36, № 4, - С. 776 - 779.
8. Жуков А.Н. Уравнение для тока течения неполярной жидкости в капиллярах и трубах при турбулентном режиме. // Коллоид. журн. - 1974. -Т.36, № 6. - С.1163 -1165.

9. Жуков А.Н. Исследование связи поверхностной проводимости с числами переноса ионов. // Коллоид, журн. -1979. -Т.41, № 1. - С. 24 - 27.
10. Крунчак Е.Г., Маковский А.Н., Жуков А.Н., Семенов Г.П., Кричевский Е.С., Гаммерман М.Я., Киви М.В. Антистатическая добавка к мазуту. /Авторское свидетельство на изобретение №724561, 7.12.1979.
- Н. Жуков А.Н., Левашова Л.Г., Евстратова А.Ю. Исследование влияния катионов щелочных металлов на электроповерхностные свойства кварца в н-бутаноле. // Коллоид, журн. -1981. -Т. 43, № 2. -С. 240 - 245.
12. Жуков А.Н. Поверхностная проводимость амфотерных поверхностей в точке нулевого заряда. // Коллоид. журн.-1982.-Т. 44, № 1. -С. 128 -131.
13. Жуков А.Н., Варжель В.И. Поверхностная проводимость и поверхностная подвижность ионов вблизи точки нулевого заряда. // Коалоид. журн. -1982. -Т. 44, N 3. -С. 450 - 455.
14. Жуков А.Н., Левашова Л.Г., Меньшикова А.Ю., Лапин Н.А. Исследование электроповерхностных свойств кварца в растворах бромидов ТАА в н-бутаноле. // Коллоид, журн. -1982. -Т. 44, № 2. -С. 212 - 216.
15. Жуков А.Н., Меньшикова А.Ю. Электроповерхностные свойства окиси алюминия в бутанольных растворах электролитов. / В Сб. Химия и физика твердого тела, ч.2. Депонированные рукописи, № 3, -1984, -С. 137.
16. Жуков А.Н., Меньшикова А.Ю., Левашова Л.Г., Савченко С.П. Исследование электроповерхностных свойств кварца в бутанольных растворах поверхностно-активных веществ. // Коллоид, журн. -1984. -Т. 46, № 2. -С. 345 - 348.
17. Жуков А.Н., Варжель В.И. Удельная поверхностная проводимость кварца в бутанольных растворах электролитов вблизи ИЭТ. // Вестник ЛГУ, Сер.4 (физика, химия). -1985. -Вып. 3 (N 11). -С: 108 - НО.
18. Жуков А.Н., Варжель В.И. Влияние соотношения диэлектрических проницаемостей оксида и раствора на поверхностную проводимость вблизи ТНЗ. // Коллоид, журн. -1985. -Т. 47, N 2. -С. 399 - 401.
19. Жуков А.Н., Левашова Л.Г., Меньшикова А.Ю. Электроповерхностные свойства оксидов в бутанольных растворах электролитов. // Вестник ЛГУ, Сер.4 (физика, химия). -1989. -Вып.3 (№ 18). -С. 61 - 66.
20. Жуков А.Н., Левашова Л.Г., Меньшикова А.Ю. Влияние кислотности среды на электроповерхностные свойства оксидов в бутанольных растворах. // Вестник ЛГУ, Сер.4 (физика, химия). -1990. -Вып.1 (№ 4). -С. 52-59.
21. Варжель В.И., Голикова Е.В., Жуков А.Н. Электроповерхностные свойства и устойчивость кварца в растворах бромида натрия в бутаноле-1. // Вестник ЛГУ. Сер.4 (физика, химия).-1990.-Вып. 2 (№ 11). -С.92 - 94.
22. Жуков А.Н., Варжель В.И. Электроповерхностные свойства кварца в этанольных растворах бромидов щелочных металлов. // Коллоид, журн. -1990. -Т. 52, № 4. -С. 781 - 783.
23. Жуков А.Н., Варжель В.И., Левашова Л.Г., Успенская С.В. Электроповерхностные свойства кварца в растворах электролитов в диметил-

- сульфоксиде. // Вестник ЛГУ, Сер. 4 (физика, химия). -1990. -Вып.3 (№18). -С. 99-102.
24. Жуков А.Н. О зависимости удельной поверхностной проводимости твердых тел от концентрации растворов. // Коллоид, журн. -1991. -Т. 53, № 4. -С.746 - 748.
25. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Жуков А.Н. Об агрегативной устойчивости дисперсий оксидов вблизи точек нулевого заряда. // Коллоид, журн. -1992. -Т. 54, №1. -С.169 - 170.
26. Жуков А.Н. Зависимости точки нулевого заряда и изоэлектрической точки амфотерных поверхностей от концентрации фоновое электролита. Случай 1-1-заряд-ного электролита. // Коллоид, журн. - 1996. -Т. 58, № 2. -С. 145 - 147.
27. Жуков А.Н., Варжель В.И. Электроповерхностные свойства оксида алюминия в растворах бромидов щелочных металлов в диметил-сульфоксиде. // Вестник СПбГУ, Сер.4 (физика, химия). -1997. -Вып. 3 (№24). -С.110-113.
28. Жуков А.Н. Влияние природы растворителя на электроповерхностные свойства оксидов. // Вестник СПбГУ, Сер.4 (физика, химия).-1997. - Вып.4 (№ 25). -С. 92 - 98.
29. Жуков А.Н., Варжель В.И. Влияние температуры на электроповерхностные свойства кварцевого стекла в растворах бромида натрия в бутаноле. // Вестник СПбГУ, Сер.4 (физика, химия). -1997. - Вып.4 (N 25).-С. 151-154.
30. Жуков А.Н., Лезашова Л.Г., Грибанова Е.В. Исследование адсорбции ди(2-этил-гексил)сульфосукцината натрия и воды из растворов в н.гептане на поверхностях кварца и аэросила. // Вестник СПбГУ, Сер.4 (физика, химия). -1998. -Вып.3 (N 11). -С. 51 - 56.
31. Жуков А.Н., Левашова Л.Г., Грибанова Е.В. Исследование электроповерхностных свойств кварца и стекла в растворах ди(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия в н.гептане с малыми добавками воды. // Вестник СПбГУ, Сер.4 (физика, химия). -1999. -Вып.2 (№11). -С. 46 - 52.
32. Жуков А.Н., Дмитриева И.Б., Харламов А.А. Влияние состава водно-этанольных растворов бромида натрия на плотность поверхностного заряда кремнезема. // Коллоид, журн. -2000. -Т. 62, № 2. -С. 352 - 356.
33. Жуков А.Н., Дуда Л.В., Федорова И.Л. Учет поверхностной проводимости при определении электрокинетического потенциала в неводных средах. // Коллоид, журн. -2001. -Т. 63, № 3. -С. 332 - 337.
34. Жуков А.Н., Федорова И.Л. Кислотно-основное дзетаметрическое титрование дисперсий кварца в этанольных растворах электролитов. // Коллоид, журн. -2003. -Т. 65, № 5. -С. 628 - 631.



ЛР № 040815 от 22.05.97

Подписано к печати 15.03.2004 г. Формат бумаги 60х90 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 2 усл. п.л. Тираж 100 экз. Заказ **3239.**

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинала-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26.

10087