

УДК 541.182; 537.84

**Ю. И. Диканский [Y. I. Dikansky],
А. Р. Закинян [A. R. Zakinyan]**

К ВОПРОСУ О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В МАГНИТНОМ КОЛЛОИДЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

On the phase transition in a magnetic colloid under the action of electric field

В статье описано исследование фазового расслоения и структурной организации тонкого слоя магнитной жидкости при воздействии постоянного электрического поля. Приводится анализ причин наблюдаемого фазового расслоения на основе модели строения коллоидной частицы магнетита, предполагающей наличие на ее поверхности как оболочки адсорбированных молекул олеиновой кислоты, так и двойного электрического слоя.

The phase stratification and structural organization in a thin layer of magnetic fluid under the action of a constant electric field are studied. The analysis of the causes of the observed phase stratification was made on the basis of the model of the structure of magnetite colloidal particle; the model assumes the presence of electric double layer on the surface of the particle coupled with the shell of adsorbed oleic acid molecules.

Ключевые слова:

магнитная жидкость, структурообразование, электрическое поле.

Key words: magnetic fluid, structure formation, electric field.

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали возможность формирования периодических структурных решеток в тонких слоях магнитной жидкости (МЖ) в электрическом поле и их трансформации при изменении внешних условий. В работе [1] формирование лабиринтных структурных решеток наблюдалось при достижении некоторого критического значения напряженности электрического поля, величина которого зависела от температуры, а также напряженности дополнительно приложенного магнитного поля. Анализ результатов этих исследований позволил авторам работы сделать вывод, что под воздействием электрического поля происходит образование новой, более концентрированной фазы с последующей ее структурной организацией. Интерпретация процессов структурообразования в магнитных коллоидах как фазовых переходов ранее предлагалась в ряде работ [2–4]. Вместе с тем проведенные нами экспериментальные исследования показали, что стабилизированные МЖ на основе керосина являются достаточно устойчивыми и не претерпевают фазового расслоения ни за

счет магнитодипольного взаимодействия в температурном интервале, соответствующем таким системам, ни при воздействии магнитных полей. Это обстоятельство отмечалось также в работе [5].

При анализе механизмов структурообразования, наблюдающегося в ряде случаев в МЖ, необходимо, кроме магнитодипольного взаимодействия, учитывать специфику коллоидного состояния системы и поверхностные свойства дисперсных частиц. Нарушение агрегативной устойчивости магнитных жидкостей может быть вызвано, в частности, введением полимерных добавок [6, 7]. Согласно работе [6], роль таких добавок могут играть и молекулы несвязанного поверхностно-активного вещества (ПАВ), находящиеся в дисперсионной среде. При введении неадсорбирующегося полимера образование агрегатов обусловлено вытеснительной флокуляцией [8]. Осмотическое давление раствора неадсорбирующегося полимера создает силу, приводящую к притяжению частиц, когда они сближаются на расстояние меньше размера полимерных клубков. Отметим, что, вследствие небольшого объемного содержания несвязанного ПАВ в МЖ на основе керосина, при рассмотрении их агрегативной устойчивости возможность вытеснительной флокуляции, как правило, не рассматривается.

В работе [9] было сделано предположение, что возникновение лабиринтных структур в тонких слоях МЖ при воздействии электрического поля может быть связано с формированием в приэлектродной области ячейки объемного заряда. Возникающее в таком случае неоднородное электрическое поле должно приводить к ослаблению действия защитных оболочек частиц в результате отрыва молекул ПАВ. Однако такое представление не объясняет обратимость наблюдавшихся процессов структурообразования в электрическом поле, в связи с чем представилось необходимым продолжить исследования в этом направлении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовалась МЖ на основе керосина с магнетитовыми частицами, стабилизированными олеиновой кислотой. Объемная концентрация дисперсной фазы исследованного образца составляла $\varphi_m = 10$ об. %.

Для изучения структурных образований использовался оптический микроскоп (3), снабженный блоком цифровой регистрации изображения (4). Измерительная ячейка состояла из двух прямоугольных стеклянных пластин с прозрачным токопроводящим покрытием. Между пластинами помещалась фторопластовая пленка с круглым отверстием, которое заполнялось исследуемой МЖ (2). Толщина слоя МЖ составляла 20–40 мкм и определялась толщиной фторопластовых пленок. Для создания электрического поля на пластины подавалось напряжение от стабилизированного источника постоянного напряжения (5). Схема применявшейся экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

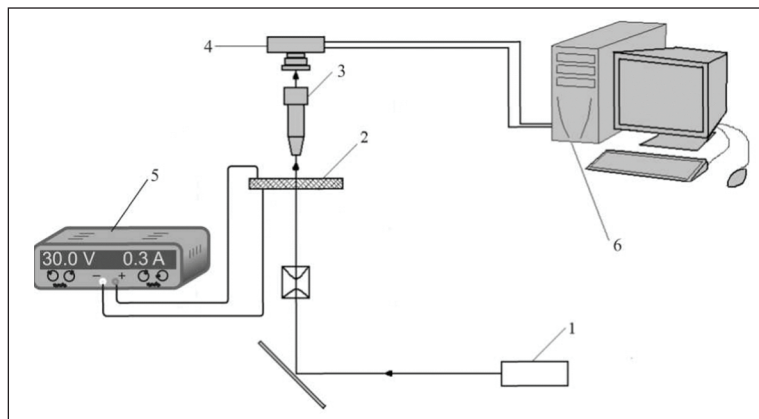


Рис. 1. Схема установки для визуального наблюдения и фотографирования структуры в тонких слоях магнитных жидкостей:

- 1 — осветитель;
- 2 — ячейка с магнитной жидкостью;
- 3 — микроскоп;
- 4 — блок цифровой регистрации изображения;
- 5 — стабилизированный источник напряжения;
- 6 — ПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что электрическое поле напряженностью до $E_n = 300$ кВ/м (пороговое значение напряженности, соответствующее началу развития электрогидродинамических течений в образце) не приводит к фазовому расслоению исходного образца исследуемой МЖ. Однако оно начинало проявляться при введении в МЖ ионизирующих добавок. В качестве таких добавок использовались частично растворимые в керосине ионизирующие соединения (молекулярный йод, четвертичные аммониевые соли (Bu_4NBr)). Анализ вольтамперных характеристик образцов с этими добавками выявил значительное (более чем в два раза) увеличение их эффективной электропроводности по сравнению с исходной МЖ.

Наблюдения в оптический микроскоп показали, что введение добавок приводит к образованию в первоначально однородной МЖ при воздействии электрического поля напряженностью $E = 100$ кВ/м устойчивых лабиринтных структур (рис. 2а, б). При этом процесс структурообразования является обратимым: после выключения электрического поля структурная решетка растворяется в течение нескольких минут. Таким образом, можно сделать вывод, что образование лабиринтной структуры в тонком слое МЖ происходит при создании условий, способствующих увеличению ее электропроводности.

Для объяснения обнаруженной зависимости процесса структурообразования в слое МЖ от ее электропроводности, используем модель, описанную в [10]. Согласно этой модели, магнитную жидкость можно рассматри-

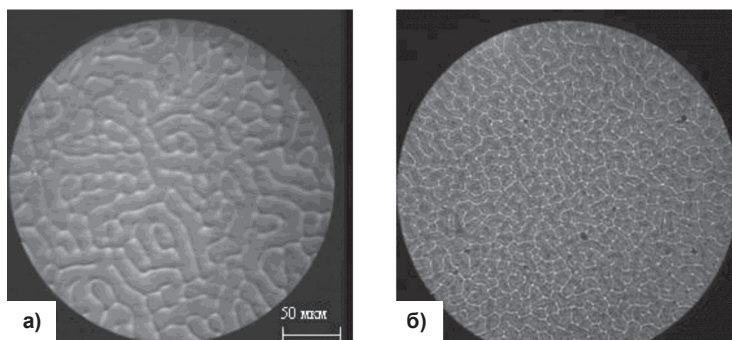


Рис. 2. Лабиринтные структуры, возникающие в магнитной жидкости под воздействием постоянного электрического поля (напряжение на ячейке $U = 3$ В) при введении в нее ионизирующих добавок:
а) $Bu_4NBГ$; б) I_2

вать как двухфазную систему, в которой одна фаза — это коллоидные частицы, стабилизированные ПАВ и несущие электрический заряд, созданный адсорбированными ионами, а другая фаза — несущая жидкость. Действительно, большинство МЖ получают методом химического осаждения. В частности, частицы магнетита могут быть получены осаждением Fe^{2+} и Fe^{3+} ионов в водном растворе гидроксида аммония. В результате этого, как показано в [11], частицы магнетита стабилизированы не только оболочкой из молекул олеиновой кислоты, но и двойным электрическим слоем. В этом случае OH^- -ионы и молекулы олеиновой кислоты располагаются на поверхности частицы. Отрицательно заряженная частица магнетита окружается противоионами NH_4^+ , формирующими двойной электрический слой (рис. 3).

Введение в МЖ добавок, увеличивающих ее электропроводность, приводит к изменению структуры диффузной части двойного электрического слоя, что в свою очередь приводит к некоторому изменению результирующего потенциала взаимодействия коллоидных частиц. В данном случае он будет складываться из энергий магнитного и электрического диполь-дипольного притяжения, стерического отталкивания, ван-дер-ваальсова притяжения, а также расклинивающего давления, приводящего к отталкиванию частиц в результате перекрытия двойных электрических слоев.

Потенциал сил отталкивания адсорбционно-сольватных оболочек, образованных длинноцепочечными молекулами ПАВ может быть представлен в виде [12]

$$U_1 = 2\pi d^2 \xi \left(2 - \frac{r+d}{\sigma} \ln \left(\frac{d+2\sigma}{r+d} \right) - \frac{r}{\sigma} \right), \quad (1)$$

где ξ — поверхностная концентрация молекул олеиновой кислоты, σ — толщина адсорбционной оболочки, r — расстояние между поверхностями частиц, d — диаметр магнетитовой частицы.

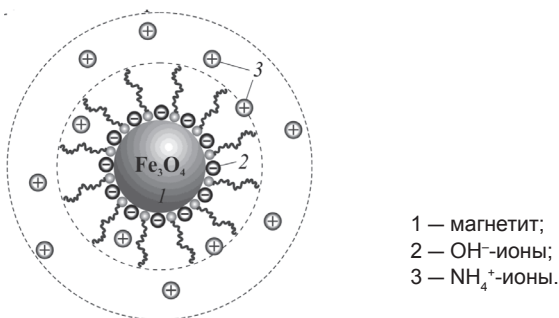


Рис. 3. Схема строения коллоидной частицы магнетита в МЖ:

Потенциал ван-дер-ваальсова притяжения может быть найден с помощью выражения [13]

$$U_2 = -\frac{A}{12kT} \left(\frac{d^2}{(r+d)^2} + \frac{d^2}{(r+d)^2 - d^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{d^2}{(r+d)^2} \right) \right), \quad (2)$$

где A — постоянная Гамакера.

Энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия малых частиц, усредненная по ориентациям, может быть записана в виде [14]

$$U_3 = -\frac{1}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{kTd^3} \right)^2 \left(\frac{d}{r+d} \right)^6 + \frac{7}{450} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{kTd^3} \right)^4 \left(\frac{d}{r+d} \right)^{12}, \quad (3)$$

где m — магнитный момент частицы.

Энергия отталкивания частиц, обусловленная перекрытием диффузных двойных электрических слоев, может быть определена с помощью выражения [15]

$$U_4 = 16kT \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon d \exp(-\kappa r)}{(eZ)^2} \left[\frac{\exp(Ze\psi/2kT) - 1}{\exp(Ze\psi/2kT) + 1} \right]^2, \quad (4)$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{e^2 Z^2 n}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}},$

n — концентрация ионов в растворе;

ψ — потенциал поверхности коллоидной частицы.

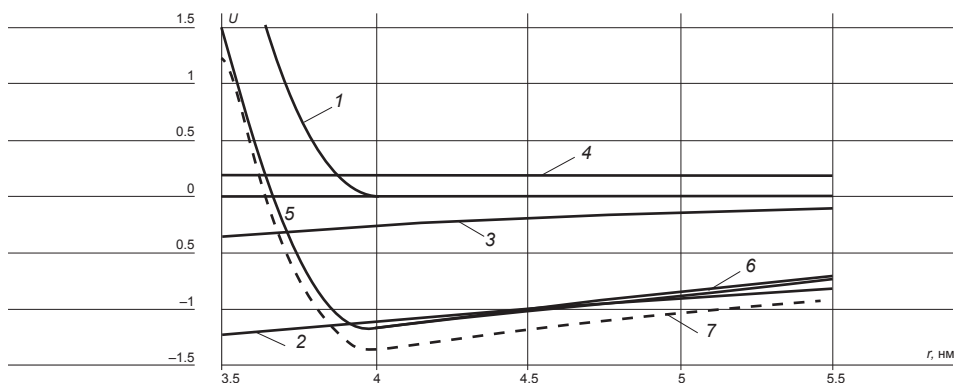


Рис. 4. Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц в магнитной жидкости:

- 1 — энергия стерического отталкивания;
- 2 — энергия ван-дер-ваальсова притяжения;
- 3 — энергия магнитного диполь-дипольного притяжения;
- 4 — энергия, обусловленная перекрытием двойных электрических слоев;
- 5 — энергия электрического диполь-дипольного притяжения;
- 6 — результирующая потенциальная кривая;
- 7 — результирующая потенциальная кривая без учета энергии расклинивающего давления двойных электрических слоев.

Для численной оценки влияния расклинивающего давления двойных электрических слоев на результирующий потенциал взаимодействия частиц были использованы следующие значения параметров: $\epsilon = 2$; $n = 6 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$; $Z = 1$; $\psi = 0,04 \text{ В}$ (все потенциалы выражены в единицах kT).

Расчет энергии электрического диполь-дипольного притяжения коллоидных частиц в электрическом поле был выполнен согласно [16]. Полученное значение энергии оказалось на порядок меньше энергий вышеприведенных взаимодействий, что указывает на ее незначительную роль в изучаемых процессах и что ею можно пренебречь.

Зависимости, рассчитанные согласно выражениям (1–4) представлены на рисунке 4, где также показана зависимость результирующего потенциала взаимодействия от расстояния между частицами.

Действие электрического поля приводит к поляризации двойного электрического слоя коллоидных частиц. Если же величина внешнего электрического поля превышает некоторое критическое значение, это может приводить к разрушению двойного электрического слоя и исчезновению его стабилизирующего действия. Зависимость результирующего потенциала взаимодействия коллоидных частиц магнитной жидкости в отсутствие двойного электрического слоя также показана на рисунке 4 (пунктирная кривая). Как видно из рисунка, разрушение двойного электрического слоя приводит к увеличению глубины потенциальной ямы, что свидетельствует о возможной интенсифи-

кации процессов агрегирования. В результате устанавливается своеобразная гибкая связь: частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться, и возникающая структура приобретает фазовую устойчивость [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что процессы структурирования в МЖ в электрическом поле могут быть объяснены исходя из позиций стабилизации коллоидных частиц магнетита двойным электрическим слоем, в дополнение к стерической стабилизации. Такая комбинированная защита обеспечивает агрегативную устойчивость МЖ. При этом, если не созданы специальные условия, приводящие к увеличению электропроводности МЖ, структурообразование в электрическом поле не происходит. Увеличение электропроводности МЖ приводит к сжатию диффузной части двойного электрического слоя, и воздействие электрического поля приводит к обратимой агрегации частиц твердой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диканский Ю. И., Нечаева О. А. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. №3. С. 338.
2. Чеканов В. В. // Гидродинамика и теплофизика магнитных жидкостей. Саласпилс: Изд-во Института физики АН Латв. ССР, 1980. С. 69.
3. Цеберс А. О. // Магнитная гидродинамика. 1982. №2. С. 42.
4. Буевич Ю. А., Зубарев А. Ю., Иванов А. О. // Магнитная гидродинамика. 1989. №2. С. 39.
5. Van Ewijk G. A., Vroege G. J., Kuipers B. W. M, Philipse A. P. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 252. P. 32.
6. Цеберс А. О. // Магнитная гидродинамика. 1987. №3. С. 143.
7. Bartlett P., Ottewill R. H. // Langmuir. 1992. №8. P. 1919.
8. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986.
9. Диканский Ю. И., Вегера Ж. Г., Закинян Р. Г., Нечаева О. А., Гладких Д. В. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. №2. С. 161.
10. Fannin P. C., Marin C. N., Malaescu I., Stefu N. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. 036104.
11. Rocchiccioli-Deltcheff C. et al // J. Chem. Res., Suppl. (S). 1987. P. 126.
12. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989.
13. Бибик Е. Е. // Физические свойства магнитных жидкостей. Свердловск. 1983.
14. Иванов А. О. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. №4. С. 482.
15. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. (Sonntag H., Strenge K. Koagulation und stabilitat disperser systeme. Berlin: Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1970.)
16. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975.
17. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.

ОБ АВТОРАХ

Диканский Юрий Иванович, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Института естественных наук. dikansky@mail.ru

Закинян Артур Робертович, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Института естественных наук. zakinyan.a.r@mail.ru