

УДК 541.182.1

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Л. Г. Гиндин и А. Е. Вольпян

При наложении электрического поля на дисперсные системы, как правило, происходит агрегирование частиц дисперской фазы и их организация в своеобразные, ориентированные вдоль силовых линий поля, структуры. Такого рода процессы наблюдаются как в тонкодисперсных, коллоидных системах, так и в системах грубодисперсных — эмульсиях, суспензиях, порошках. При всей пестроте феноменологической картины процессов структурирования, во многом определяемой природой дисперсных систем, имеется и много общего в механизме и динамике их развития. Анализ элементарного механизма и кинетических особенностей этих процессов составляет теоретический аспект проблемы структурирования дисперсных систем в электрическом поле.

Помимо чисто познавательного интереса, проблема, о которой идет речь, не лишена и прикладного значения. Достаточно сказать, что в основе таких явлений, как, например, пробой жидких диэлектриков и обезвоживание нефтьей в электрическом поле, лежат процессы структурирования.

В настоящем обзоре сделана попытка дать краткий очерк исторического развития рассматриваемой проблемы, охарактеризовать ее современное состояние и наметить пути ее дальнейшей разработки.

Насколько нам известно, первыми структурирующее действие электрического поля на дисперсные системы описали Рафинеску и Гольфельд, обнаружившие образование на поверхности заряженного тела нитевидных структур из частиц дыма¹⁻².

К 30-м годам XIX в. относятся исследования Мунк аф Розеншельда³⁻⁴, которого следует считать первооткрывателем когерера, на полвека опередившим Бранли. В его опытах включенная в цепь стеклянная трубка, заполненная порошком древесного угля, замыкала цепь под влиянием происходивших вблизи электрических разрядов; встремливание трубки размыкало цепь. В 80-х годах возобновились исследования электропроводности металлических порошков, приведшие к открытию когереров или фриттеров-детекторов электромагнитных волн. Из исследователей в этой области следует прежде всего отметить Кальцеччи-Онести⁵ и Бранли⁶⁻⁷. Когерер Бранли представлял собой включенную в цепь стеклянную трубку, наполненную металлическими опилками. Вследствие того, что когереры являлись в ту пору единственными индикаторами электромагнитных волн, они подверглись всестороннему исследованию. К середине 90-х годов стало очевидным следующее. Во-первых, когерерный эффект возникает лишь в том случае, если проводящий материал диспергирован в диэлектрике (газообразном, жидким или твердом). Во-вторых, концентрация проводящего материала должна быть достаточно высокой. И, наконец, в-третьих, эффект не полностью обратим: наибольший скачок проводимости наблюдается при первом воздействии поля.

В литературе того времени фигурируют три взгляда на природу когереров. Лодж⁸⁻¹⁰ считал, что причиной возрастания проводимости порошка под действием поля является образование токопроводящего пути (мостика) за счет агрегации частиц под влиянием электростатических сил; эти силы «выдавливают» с поверхности частиц имеющиеся на них изолирующие пленки, в частности пленки окислов. По Ауэрбаху¹¹, роль поля чисто механическая. Поле вызывает такое взаимное расположение частиц, которое обеспечивает более высокую проводимость порошка. Возникшие структуры благодаря поверхностным силам сохраняются и после снятия поля. Бранли¹²⁻¹⁷ держался того мнения, что прослойки изолирующей дисперсионной среды между частицами порошка при наложении поля «модифицируются» и становятся проводящими.

Агрегирование частиц под действием электрических импульсов было подтверждено многими исследователями. Так, Аронс¹⁸, изучая под микроскопом действие электрических разрядов на порошки меди, железа, латуни и серебра, наблюдал образование мостиков из их частиц. Особенно прочные мостики возникали в порошках меди. Сундорф¹⁹ исследовал порошки железа и никеля. После того, как под действием поля они начинали хорошо проводить ток, ему удавалось с помощью слабого магнита выделить тонкий мостик, соединявший электроды. В опытах Томмасина^{20, 21} мостики из металлических частиц в дистиллированной воде достигали длины 20 см. Пользуясь горизонтально расположенными электродами, он наблюдал образование множества вертикальных цепочек из частиц, которые сразу же осыпались, как только одна из цепочек достигала противоположного электрода и замыкала цепь. Таким образом, было экспериментально доказано образование в порошках проводящих мостиков.

Уместно отметить, что проблема когереров породила ряд родственных проблем. Сюда прежде всего следует отнести разрушение в электрическом поле аэрозолей и эмульсий. Уже Кларк и Лодж²² отметили общность процессов структурирования в электрическом поле в порошках и аэрозолях. Именно отсюда берут свои истоки промышленные методы обеспыливания воздуха и обезвоживания нефти (метод Котрелля и другие).

В тесной связи с проблемой когереров находятся также исследования проводимости узких воздушных зазоров. Херден²³ обнаружил, что при проскачивании искры от разрядника в межэлектродном пространстве шириной 6 μ возникает движение каких-то частиц, заканчивающееся образованием мостика. Более подробно изучил это явление Сундорф²⁴. Пользуясь установкой с подвижными электродами, он наблюдал возникновение в постоянном поле мостиков длиною до 50 μ . Аналогичные явления позднее изучали Гофман, Жекели, Пирсон, Паэтов²⁵⁻²⁸. Все эти работы относятся к своеобразному случаю структурирования в электрическом поле систем, дисперсная фаза которых является продуктом разрушения электродов.

К началу XX в. интерес к когерерам, потерявшим в связи с появлением детектора Брауна свое практическое значение, снизился, и работы в этой области почти прекратились. Обзоры литературы по когерерам имеются у Ашкиназа²⁹, Бранли¹⁷, Риги и Дессау³⁰.

С 20-х годов внимание к себе начинают привлекать тонкодисперсные системы, что в известной мере явилось отголоском пробудившегося интереса к коллоидно-химической проблематике. К этому времени относятся первые работы по нитевидным структурам, образующимся при получении аэрозолей методом электродугового распыления³¹⁻³³. Структурированию эмульсий в высокочастотном поле посвящены работы Кучин-

ского³⁴, Муфа³⁵ и Красни-Эргена³⁶. Кучинский и Муф описали «выстраивание» капель эмульсии в цепочки вдоль силовых линий поля. Красни-Эрген вычислил минимальную напряженность поля, необходимую для преодоления теплового движения, мешающего организации капель в структуры; его расчеты совпали с опытными данными Муфа. Паули с сотрудниками^{37, 38} обнаружили повышение проводимости гидрозоля золота при длительном пропускании тока вследствие возникновения цепочечных структур.

Детальное исследование структурирования гидрозолей в переменном поле провели Кройт и Фогель³⁹. Они изучали гидрозоли золота, платины, серебра, меди, иодида серебра, пятиокиси ванадия, парафина, а также водную эмульсию тетралина. По их данным, процесс структурирования начинается с осаждения агрегатов частиц на электродах, после чего из этих осадков растут навстречу друг другу ветвящиеся структуры — цепочки из частиц, аналогичные наблюдавшимся в опытах Паули. После соединения цепочек проводимость системы возрастает в десятки раз. При этом чем выше напряженность поля, тем быстрее растут цепочки и тем больший межэлектродный промежуток они оказываются способными перекрыть. Под микроскопом видно, что структурированный золь представляет собой жидкость, пронизанную множеством тончайших нитей, переплетающихся в узелки и образующих сетчатую структуру. После снятия поля структура разрушается на отдельные фрагменты, состоящие из многих частиц. Образование цепочек мешают пузырьки, возникающие, по мнению авторов³⁹, в результате испарения воды под действием джоулева тепла. Установлено, что по мере перехода от благородных металлов к меди способность к образованию цепочек снижается. Они редко появляются в золях меди и совсем не появляются в золях AgI и V_2O_5 . В системах вода — парафин и вода — тетралин вновь наблюдается образование бусообразных агрегатов из диспергированных диэлектриков. Позднее образование подобных структур наблюдали Штауфф⁴⁰, Усьяров, Лавров, Ткаченко и Ефремов^{41–42} (в переменном поле), а также Пирс и Меч (в постоянном поле)⁴³. Кройт и Фогель различали бусообразные структуры (*perlschnurbildungen*) из диэлектриков и цепочки (*ketten*) из металлических частиц по связи их звеньев между собой: бусообразные структуры полностью распадались после снятия поля, тогда как цепочки — на фрагменты из многих частиц. По Кройту и Фогелю, в формировании цепочек играют большую роль поляризационные силы; вслед за деформацией и разрушением ионных оболочек мицелл в действие вступают ван-дер-ваальсовы силы сцепления. Далее в местах непосредственного контакта ядер развиваются рекристаллизационные процессы, чем объясняется относительная устойчивость цепочек после снятия поля.

Остановимся на работах этих лет по аэрозолям. К ним прежде всего относится работа Байшера⁴⁴, посвященная прочности структур, возникающих в аэрозолях Fe_2O_3 , ZnO , As_2S_3 , NH_4Cl , Fe, антрацена и аминоазобензола под влиянием поля. Прочность этих структур измерялась по максимальной длине цепочки, образующейся в поле $\sim 300 \text{ V/cm}$ и остающейся висеть на электроде, не разрушаясь, после снятия поля. Результаты носили полукачественный характер, так как истинное поперечное сечение цепочек оставалось неизвестным. По Байшеру, основным фактором, определяющим прочность, является адгезия агрегатов частиц. Однако в некоторых случаях свой вклад вносят и силы иной природы: силы магнитного и электростатического притяжения (ферромагнитный аэрозоль железа и пироэлектрический аэрозоль аминоазобензола) или силы связи кристаллической решетки (аэрозоль NH_4Cl , которому свой-

ственна высокая упругость пара при комнатной температуре). Байшер рассматривает цепочки как образования третьего порядка. Первичными являются зародышевые кристаллики, вторичными — их сферические агрегаты, которые и образуют цепочки.

Винкель⁴⁵⁻⁴⁶, исследуя масляные туманы в электрическом поле, не смог обнаружить в них цепочечных структур, что, по его мнению, может быть использовано для установления агрегатного состояния дисперсной фазы аэрозолей.

Артемов^{47, 48} с помощью ультрамикроскопа изучил коагуляцию в постоянном поле аэрозоля NH_4Cl при различной влажности воздуха. При отсутствии влаги на электродах образуются ориентированные ветвящиеся агрегаты. С повышением влажности агрегаты укрупняются, а при 70%-ной влажности на поверхности электродов вместо агрегатов оседают капли раствора. Аналогичные результаты получены Артемовым на антрахиноне и аминоазобензоле при замене воды соответствующим растворителем.

Для туманов в электрическом поле типична коалесценция мелких капель в более крупные⁴⁹⁻⁵¹. В достаточно же сильных полях капли вытягиваются в нити, при дальнейшем повышении напряженности поля вновь разрывающиеся на отдельные капли⁵².

В ряде случаев ориентированная коагуляция аэрозолей в электрическом поле происходит в результате адсорбции ими ионов, образующихся в воздухе под действием электрического поля. Теорию процессов агрегации заряженных аэрозолей разработал Фукс⁴⁹. Образование под влиянием поля цепочечных и трехмерных сетчатых структур в аэрозолях серебра и золота описали Гарвей и другие⁵³.

Особое место занимают работы по пробою жидких диэлектриков. Известно, что электрическая прочность трансформаторного масла тем меньше, чем дольше оно выдерживается под напряжением. Это явление давно связывалось с агрегирующим действием поля на коллоидные частицы, содержащиеся и постепенно накапливающиеся в масле. В ряде работ было показано, что наиболее вредны в этом отношении целлюлозные волоконца, особенно в присутствии следов воды. Если сухие волоконца снижают пробивную напряженность на 20%, то влажные — более чем в 10 раз⁵⁴. Объясняется это тем, что волоконца, адсорбировавшие воду, ориентируются по силовым линиям поля и образуют мостик, обуславливающий пробой. При отсутствии волоконец вода, даже в больших концентрациях, сравнительно слабо оказывается на электрической прочности масла.

Пиппер с сотрудниками⁵⁵ показали, что при наложении электрического поля на модельную систему фенол — жидкий парафин имеет место резкое усиление электропроводности, коль скоро образуется мостиковая структура из игольчатых кристаллов фенола.

В начале 50-х годов Френкель, Гиндин, Путилова, Мороз и Шпанская опубликовали цикл работ по структурированию дисперсных систем в постоянном электрическом поле. У истоков этих работ стояла проблема коррозии металлов жидкими диэлектриками. При исследовании механизма коррозионных процессов, протекающих в диэлектриках, выяснилось, что они носят электрохимический характер. Было установлено, что в углеводородных растворах иода или жирных кислот функционируют гальванические элементы, причем генерируемый ими ток на несколько порядков превосходит тот, который можно было ожидать, учитывая электропроводность исходных растворов. Чтобы объяснить это явление, было выдвинуто предположение о «солевых мостиках», образующихся между электродами в процессе деятельности элементов и снижающих

внутреннее сопротивление⁵⁶⁻⁵⁸. В то время одни из авторов настоящей статьи занимался изучением суспензий алюминия в керосине как возможного реактивного топлива, и у него возникла мысль попытаться обнаружить аналогичные мостики в суспензиях алюминия.

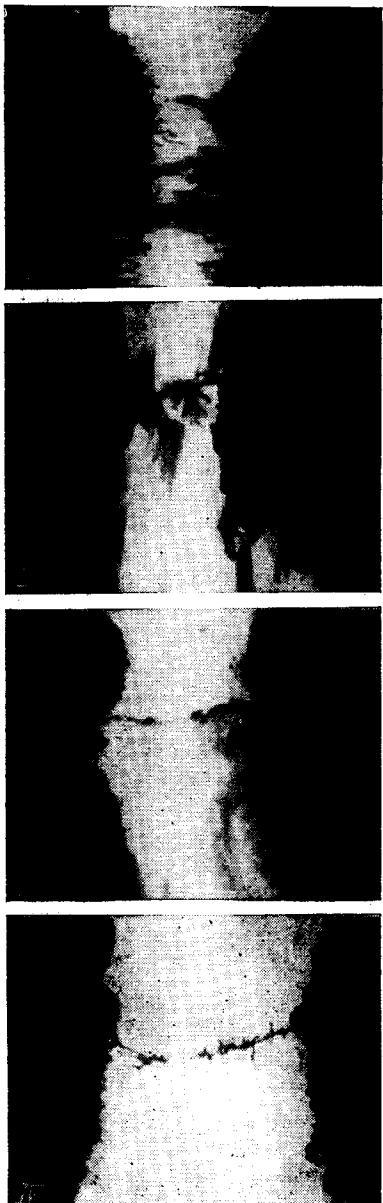


Рис. 1. Кинокадры, фиксирующие различные стадии структурирования

занного с образованием мостика. Было изучено влияние на пробой материала и формы электродов, формы и размеров частиц алюминия, а также природы дисперсионной среды⁵⁹⁻⁶¹. Если не отключать мостики от источника тока, то они могут существовать довольно долго. Однако

Именно этим суспензиям посвящены первые статьи рассматриваемого цикла. При наложении постоянного электрического поля на суспензию алюминия в бензине в ней начинается движение частиц, усиливающееся с повышением напряженности поля E . При этом наблюдается ярко выраженная асимметрия движения. Большинство частиц алюминия направляется к катоду и покрывает его более или менее толстым слоем рыхлых агрегатов, растущих в направлении анода. Последний на ранней стадии процесса остается чистым. Однако со временем и он обрастает перелетевшими с катода частицами, которые дают начало новым агрегатам, растущим навстречу образовавшимся ранее. Довольно часто связанные с катодом агрегаты частиц внезапно от него отрываются и рассыпаются на отдельные частицы, что производит впечатление маленьких «взрывов». На известной стадии процесса почти все межэлектродное пространство оказывается заполненным агрегатами, ориентированными вдоль силовых линий поля. Тем не менее система все еще продолжает оставаться диэлектриком. Однако при повышении напряженности поля до величины $\sim 4000 \text{ V/cm}$ ($E_{\text{кр.}}$) происходит пробой, и система становится проводником электрического тока. Этот пробой легко обнаруживается по резкому увеличению (примерно в 10^5 раз) тока в цепи, падению напряженности поля (с 4000 до 1 V/cm) и другим эффектам. В межэлектродном пространстве после осыпания частиц обнаруживается один единственный мостик, имеющий вид тонкой нити, соединяющей электроды⁵⁹⁻⁶¹. Позднее была произведена киносъемка важнейших стадий описанного процесса⁶²⁻⁶³. Кадр I на рис. 1 показывает момент, предшествующий пробою. На кадрах II, III и IV зафиксирована картина только что произшедшего пробоя, связанного с образованием мостика.

они сохраняются и после того, как ток выключен. Процесс образования мостика и анализ его поведения дают основание предположить наличие двух типов связи между его звеньями. Первый тип связи — электростатический — наблюдается на тех стадиях образования мостика, которые предшествуют пробою. Второй тип — металлическая связь, возникающая в момент пробоя; благодаря ей мостик существует и после того, как по нему перестает течь ток. Вольтамперные характеристики мостиков^{62, 64} в своем большинстве имеют монотонный характер вплоть до самых сильных выдерживаемых мостиком токов. Начальные участки характеристик прямолинейны (выполняется закон Ома), затем их угол

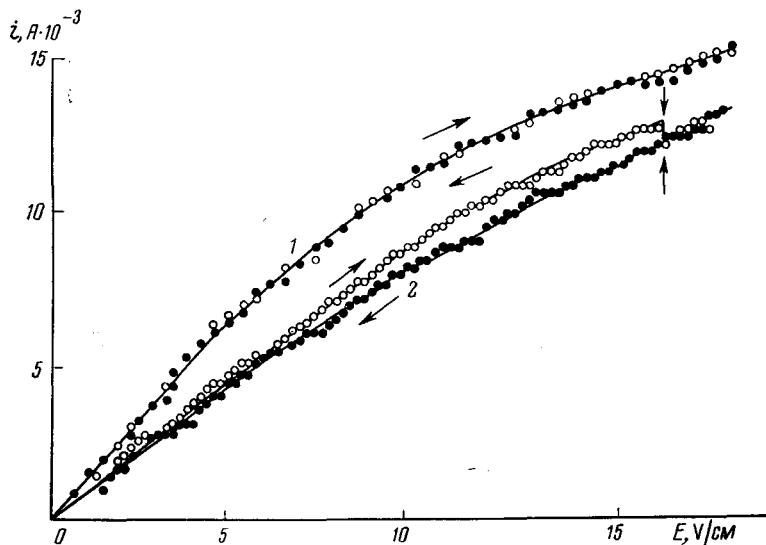


Рис. 2. Вольтамперные характеристики мостиков

с осью E начинает уменьшаться (растет сопротивление) (рис. 2, кривая 1). Такие характеристики типичны для металлических проводников, нагреваемых джоулем теплом.

Ветви вольтамперных характеристик, получаемые при повышении напряжения (восходящая ветвь) и его понижении (нисходящая ветвь), в большинстве случаев совпадают между собой (рис. 2, кривая 1). Однако иногда этого не наблюдается (рис. 2, кривая 2), и образуется своеобразная петля гистерезиса, причем образуется она лишь тогда, когда на осциллограммах тока и напряжения возникают характерные «всплески», свидетельствующие о перестройках мостиков в электрическом поле. Это и другие наблюдения подтверждают выдвиннутое в работе⁶⁰ предположение, что большая прочность мостика, по которому течет ток, по сравнению с обесточенным мостиком обусловлена тем, что при нарушении металлического контакта между его звеньями возникает достаточно сильное электрическое поле, восстанавливающее этот контакт. Что же касается связи частиц с катодом, с чего, собственно, начинается построение мостика, и их связи между собой до пробоя, то эта связь является результатом электрической поляризации частиц. При этом следует подчеркнуть, что частицы алюминия покрыты тонкой плёнкой непроводящего окисла, который препятствует непосредственному электрическому контакту частиц между собой и с электродами. Благодаря этому суспензия продолжает оставаться диэлектриком даже в том случае, когда все межэлектродное пространство заполняется структу-

рами. Превращение системы из диэлектрика в проводник электрического тока наступает лишь после того, как напряженность электрического поля E достигает значения E_{kp} , при котором происходит пробой изоляционных пленок в одной из многих алюминиевых цепочек, заполняющих межэлектродное пространство, и эта цепочка становится проводящим металлическим мостиком. Отсюда вытекает физический смысл E_{kp} как меры пробивного напряжения непроводящих окисных пленок, рассчитанного для всех звеньев мостика.

Косвенным доказательством правильности такого толкования E_{kp} служит то, что суспензии благородных металлов, например платины, становятся проводниками при крайне малых значениях E^{65-68} . Вследствие очень быстрого оседания частиц платины мостики из этого металла, подобные мостикам из алюминия, удавалось получить только путем «вытягивания» из порошка: между электродами создавалась определенная напряженность поля, после чего ими касались поверхности порошка платины; при подъеме электродов вытягивался мостик. В отличие от того, что наблюдалось с порошком алюминия, порошок платины проводил ток уже при самой минимальной величине E . Очевидно, достаточно одного лишь соприкосновения частиц платины друг с другом, чтобы порошок ее стал хорошим проводником, так как на поверхности этих частиц нет фазовых окисных пленок.

Суспензии меди, окислы которой являются полупроводниками, занимают промежуточное положение между суспензиями алюминия и платины. Суспензии меди обнаруживают заметную проводимость уже при E , значительно меньшем, чем E_{kp} , необходимое для пробоя. Как только межэлектродное пространство заполняется структурами из медных частиц, в цепи появляется ток. Типичная вольтамперная характеристика системы в таком состоянии представлена на рис. 3. Из этого рисунка следует, что проводимость системы плавно растет с ростом напряженности поля. Ориентировочный расчет показывает, что уже при общей напряженности поля 100 V/cm на окисных пленках достигается напряженность поля порядка 10^4 V/cm. При таком значении E , как показали А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе⁶⁹, проводимость Cu_2O экспоненциально возрастает с ростом \sqrt{E} . На рис. 3 та же кривая представлена в координатах $\ln \sigma (\sqrt{E})$. Как видно, точки укладываются на прямую линию, следовательно, и в нашем случае выполняется эта зависимость. Обнаруженный факт показывает, что до пробоя мы имеем дело с проводимостью, обусловленной контактом между собой отдельных медных частиц, когда проводимость системы в целом определяется проводимостью поверхности полупроводниковых пленок Cu_2O на этих частицах. Сказанное в известной мере подтверждается установленной зависимостью между величиной E_{kp} и продолжительностью окисления медных порошков (рис. 4). Параболическая зависимость между этими величинами является, по-видимому, следствием параболического закона роста окисных пленок. Исходя из полученной зависимости, можно построить экспресс-методы определения степени окисления металлических порошков (естественно, с учетом закономерностей окисления каждого металла)⁷⁰.

Кроме суспензий и порошков алюминия, платины и меди, были изучены также дисперсии других металлов, а именно железа, кобальта, никеля, хрома, молибдена, вольфрама, сурьмы, висмута, олова, свинца, цинка и серебра. Изученные металлы в соответствии с поведением их дисперсных систем в электрическом поле оказалось возможным разбить на следующие четыре группы:

1. Свинец, висмут. Суспензии и порошки этих металлов обнаруживают черты сходства с дисперсиями алюминия — практически полное отсутствие проводимости структур до пробоя.

2. Железо, кобальт, никель, хром, молибден, вольфрам. По своему поведению в электрическом поле эти металлы подобны меди — слабая проводимость до пробоя, растущая с ростом E .

3. Олово, цинк. При наложении электрического поля на суспензии этих металлов возникают дендритообразные структуры, проводимость которых растет с полем еще в большей мере, чем у металлов предыду-

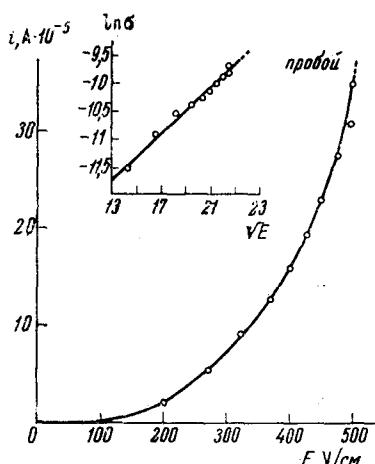


Рис. 3. Электропроводность суспензий и порошков окисленной меди до пробоя

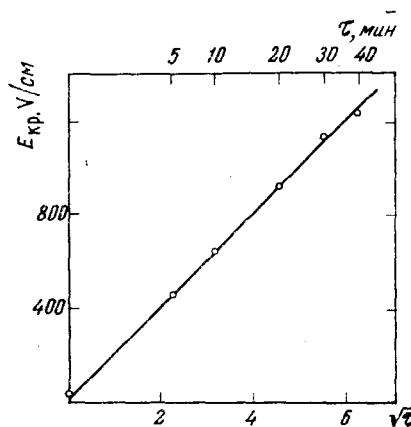


Рис. 4. Зависимость $E_{\text{кр.}}$ от продолжительности окисления медных порошков

щей группы. Однако образования прочного мостика и связанного с этим пробоя суспензий не удается обнаружить. Вместо этого наблюдается искрение и треск, сопровождающиеся выделением пузырьков газа, — очевидно, продуктов электрокрекинга дисперсионной среды — бензина. Что касается порошков этих металлов, то в них, подобно порошкам металлов предыдущей группы, проводимость, вызванная пространственной структурой при $E \geq E_{\text{кр.}}$, сменяется проводимостью мостика; однако пробой порошков цинка и олова, связанный с образованием мостика, характеризуется не столько скачком проводимости, сколько ее стабилизацией, что роднит их с закисью меди (см. ниже).

4. Серебро, сурьма. Дисперсии этих металлов в электрическом поле ведут себя во многом аналогично дисперсиям платины. Отличительной особенностью этих металлов, как и платины, является то, что в них не образуются сколько-нибудь устойчивые дендритообразные структуры, а также очень низкая величина $E_{\text{кр.}}$.

Хотя вопрос этот нуждается в дальнейшем исследовании (в основном с количественной стороны), однако уже сейчас ясно, что в общем поведение в электрическом поле суспензий и порошков изученных металлов определяется природой, и в первую очередь проводимостью их окисных пленок⁷¹.

В работах^{65–68} были изучены также суспензии таких полупроводников, как карбид бора и закись меди. При наложении постоянного поля взвешенные частицы карбида осаждаются на электродах, преимущественно на аноде. С повышением величины E начинают формироваться в межэлектродном пространстве мостики. По мере роста E число таких

мостиков растет, что сопровождается плавным усилением тока. Стоит слегка стукнуть по прибору, и мостики, не ломаясь на части, начинают осипаться. По достижении E_{kp} ток резко (на два-три порядка) усиливается. После осыпания из межэлектродного пространства ложных недостроившихся мостиков можно увидеть оставшийся в нем один единственный мостик, обусловивший скачок проводимости системы; форма этого мостика довольно своеобразна: тонкий посередине, он утолщается у концов, связанных с электродами.

В суспензиях закиси меди образование мостика также сопровождается скачком проводимости системы, однако достижение E_{kp} отмечается у суспензий закиси меди не столько усилением тока (он усиливается примерно всего лишь в два раза), сколько его стабилизацией.

Наряду с суспензиями металлов и полупроводников, были исследованы суспензии мыл: стеаратов бария, цинка, никеля, кобальта, меди и олеата бария в авиационном бензине и вазелиновом масле, а также суспензии в бензине белка — яичного альбумина^{65–68, 72}. Внешние процессы структурирования этих систем в какой-то мере сходны с теми, которые наблюдаются на суспензиях металлов и полупроводников. При включении кюветы с суспензией мыла или белка в цепь высокого напряжения наблюдается интенсивное движение взвешенных частиц. Затем частицы мыла (при $E=7500 \text{ V/cm}$) и увлажненного белка формируются в своеобразные ленточные структуры, причем число лент растет по мере роста напряженности поля. Формирование лент из белка начинается с обоих электродов, лент из мыла — преимущественно с одного; случайно оборвавшись, куски лент устремляются к противоположному электроду и, присоединившись к нему, дают начало роста новым лентам. Иногда ленты растут и в ширину, смыкаясь по краям друг с другом. Длина лент достигает одного и более миллиметра, ширина — 4–40 μ , толщина — порядка 1 μ . Соединение электродов лентами обнаруживается по резкому (примерно на 1–2 порядка) повышению проводимости и соответствующему падению поля. Исследование в поляризованном свете свежеполученных лент стеарата цинка показало, что они обладают анизотропной структурой, со временем, однако, исчезающей. При наложении поля на суспензию сухого альбумина в бензине частицы белка втягиваются в межэлектродное пространство и, располагаясь по силовым линиям поля, образуют структуры, в которых частицы не слипаются между собой, а лишь соприкасаются. Относительно проводимости ленточных структур из мыла и белка (в обычных условиях диэлектриков) можно предположить, что она является ионной и носит поверхностный, а не объемный характер: в более поздней работе⁷³ такая электропроводность была обнаружена на суспензиях стеарата лития в минеральном масле; объяснялась она наличием следов влаги на поверхности мыльных волокон.

Сканави⁷⁴ отметил: «суспензия металла в жидким диэлектрике является до некоторой степени упрощенной моделью загрязненной жидкости. Поэтому работы подобного рода представляют не только частный интерес, но и дают возможность подойти к более детальному рассмотрению вопроса о механизме пробоя и, в частности, образования проводящих мостиков или каналов в загрязненных жидких диэлектриках... Перед пробоем загрязненной жидкости, содержащей проводящие частицы, образуется мостик малого сопротивления, соединяющий электроды».

Аналогичные взгляды позднее высказали Кок с сотрудниками^{75–80}. Между прочим, для повышения диэлектрической прочности изоляционных масел они предложили использовать добавки поверхностно-активных веществ, препятствующих образованию мостиков. Авторы этих

работ вывели зависимость «пороговой» напряженности поля, при которой образуются стабильные мостики, от размера коллоидных частиц примеси в диэлектрике. Результаты опытов по пробою жидкого аргона, азота и кислорода оказались близкими к вычисленным.

Флорек и Сковронский⁸¹, пользуясь представлением о возникновении под действием электрического поля проводящих мостиков из частиц, сконструировали разрядник для очистки жидких диэлектриков от примесей.

В работах Дейнеги и Виноградова⁸²⁻⁸⁵ изучалось действие электрического поля на консистентные смазки — концентрированные дисперсии мыл в минеральных маслах. Авторы установили, что на поверхности раздела фаз в этих системах существует электрический двойной слой, причем знак и величина заряда дисперсной фазы и дисперсионной среды могут меняться под действием поверхностно-активных веществ и некоторых других факторов. Они обнаружили, что частицы дисперсной фазы могут нести одновременно заряды противоположных знаков (электрическая неоднородность, мозаичность поверхности раздела фаз). Если дисперсная фаза несет заряды одного знака, то после наложения постоянного поля около одного из электродов образуется слой дисперсионной среды; если же частицы несут одновременно заряды обоих знаков, то слои дисперсионной среды образуются у обоих электродов. И в том и в другом случае структурный каркас из частиц дисперсной фазы упруго сжимается. Одновременно снижается сопротивление смазки на сдвиг. Результаты испытаний на сдвиг в условиях установившегося течения смазки не зависят от предварительного воздействия на нее электрического поля. Таким образом, показано, что действие электрического поля вызывает обратимые изменения структуры смазок, которые, в свою очередь, существенно изменяют их реологические свойства.

Перейдем теперь к обзору работ по структурированию в электрическом поле суспензий графита и саж в диэлектриках. По-видимому, первое исследование на эту тему принадлежит Довеллу и Ушеру⁸⁶, описавшим формирование под действием поля цепочечно-сетчатых структур из частиц сажи в толуоле и других жидких диэлектриках. Общая картина процесса возникновения структур в случае нестабилизированных суспензий сажи аналогична той, какая наблюдалась на золях благородных металлов³⁹, поэтому на ней мы останавливаться не будем. Довелл и Ушер показали, что стабилизация суспензии путем введения поверхностно-активных веществ уменьшает способность саж образовывать структуры в электрическом поле.

В дальнейшем этими системами много занимались С. С. Воюцкий, В. А. Каргин, А. Воет, А. А. Бонди и др. *. Особенно следует отметить работы П. А. Ребиндера и его школы в области реологии и электрических свойств дисперсий саж в жидких углеводородах.

Воюцкий и Каргин с сотрудниками⁸⁷ исследовали кондуктометрическим способом структурирование суспензий саж в минеральном масле. Наблюдавшееся возрастание проводимости системы с повышением температуры обусловлено, по их мнению, увеличением площади контакта частиц в коагуляционных структурах. Структурирование в переменном электрическом поле суспензий графита и сажи в бензоле, толуоле, вазелиновом масле и керосине исследовал Ямпольский⁸⁸. Разрушение структуры путем встряхивания или перемешивания резко снижает механиче-

* Мы здесь не касаемся работ, посвященных электрическим свойствам дисперсий саж в твердых или высоковязких средах — полимерах, и в частности обширного цикла работ по таким композициям Б. А. Догадкина, В. Е. Гуля и их сотрудников.

скую прочность и электропроводность системы, которая вновь постепенно восстанавливается в покое. Введение поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты, цетилового спирта) значительно снижает электропроводность вследствие развития изолирующих адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности частиц графита. В работах Ребиндера, Ямпольского и У-Шу-юо⁸⁹⁻⁹¹ изучено поведение суспензий сажи в вазелиновом масле в широком интервале напряженности поля — от 0,025 до 500 V/cm . Показано, что вольтамперные характеристики таких систем имеют S-образную форму: вначале проводимость системы постоянна, затем она возрастает, а с дальнейшим ростом E вновь стремится к постоянному значению. Эти факты объясняются последовательным уменьшением толщины (пробоем) прослоек дисперсионной среды, пока при достаточно больших напряженностях поля не окажутся пробитыми наиболее толстые слои. После пробоя, однако, сохраняются предельно тонкие ($\sim 10^{-7}$ — $10^{-8} cm$) остаточные слои дисперсионной среды, проводящие ток благодаря туннельному эффекту. Аналогичных взглядов придерживаются Воет⁹²⁻⁹⁸ и Бонди⁹⁹.

Большой интерес представляет сочетание реологических исследований дисперсий сажи с изучением их электропроводности. Установлено⁸⁹⁻⁹¹, что прочность структур на сдвиг обратимо растет с ростом напряженности поля. Кривые зависимости электропроводности структурированных суспензий сажи от скорости сдвига в электрическом поле имеют U-образный характер, что объясняется действием двух конкурирующих факторов: уменьшением проводимости вследствие разрушения структуры и возрастанием ее из-за увеличения частоты соударения заряженных фрагментов цепочек сажи⁹²⁻⁹⁸.

Таково, в общем, современное состояние проблемы структурирования дисперсных систем в электрическом поле. При дальнейшей ее разработке исследователь неминуемо столкнется с коренным вопросом о природе контакта между структурными элементами на разных стадиях структурирования. Как уже отмечалось ранее⁶¹, контакт этот на стадиях, предшествующих пробою (имея в виду изученные нами системы), обусловлен в основном силами электрической поляризации, после же типичного пробоя, как в случае суспензий алюминия, — металлической связью, силами межатомного сцепления. Однако вопрос усложняется при переходе от металлов к другим веществам, например к карбиду бора: уступают ли в момент пробоя силы электрической поляризации адгезионным силам или они сменяются силами когезии*.

Что же касается вопроса о существовании тончайших прослоек дисперсионной среды между элементами структуры, то эти прослойки, очевидно, всегда существуют; их толщина зависит от степени лиофильности дисперсной фазы. В результате же пробоя происходит сваривание частиц, прослойки, несомненно, исчезают, но тогда дисперсная структура перестает быть коагуляционной (обратимой). Судя же по тому, что до пробоя многие из изученных систем обладают заметной проводимостью, в этих случаях прослойки настолько тонки, что мало влияют на проводимость структур вследствие ли туннельного эффекта или же из-за нарушения их сплошности, особенно в лиофобных местах контакта частиц.

В заключение отметим, что структурирование дисперсных систем в электрическом поле логично рассматривать как один из аспектов общей проблемы образования пространственных структур в дисперсных системах, которая, по справедливому замечанию П. А. Ребиндера, является

* Рассматриваемый вопрос тесно связан с проблемой электрического контакта, достаточно полно освещенной, например, в монографии Хольма¹⁰⁰.

одной из важнейших проблем современной коллоидной химии. Следуя его классификации^{101–103}, структуры до пробоя (во всяком случае, изученные нами) оказываются коагуляционными тиксотропными структурами, однако с преобладающей ролью сил электрической поляризации. Возникающие же после пробоя структуры (мостики) являются конденсационными (или кристаллизационными) структурами, с той, правда, отличительной особенностью, что, когда они находятся под током, силы электрического поля являются для них дополнительным стабилизирующим фактором.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Rafinesque, Am. J. sci., **1819**, 397.
2. M. Hofield, Kästerns Arch. ges. Naturlehre, **2**, 205 (1824).
3. Munk af Rosenschöld, Ann. phys. u. chem., **34**, 437 (1835).
4. Munk af Rosenschöld, Там же, **43**, 193 (1838).
5. T. Calzecchi-Onesti, Nuovo cimento, **16**, 54 (1884).
6. E. Branly, C. r., **111**, 785 (1890).
7. E. Branly, C. r., **112**, 90 (1891).
8. O. Lodge, Phil. Mag., **37**, 94 (1894).
9. O. Lodge, The Electrician, **40**, 87 (1898).
10. O. Lodge, Roy. Inst. Proc., **16**, 72 (1902).
11. F. Auerbach, Ann. phys. u. Chem., **64**, 611 (1898).
12. E. Branly, Lumière Electrique, **40**, 506 (1891).
13. E. Branly, C. r., **112**, 90 (1891).
14. E. Branly, C. r., **118**, 348 (1894).
15. E. Branly, C. r., **125**, 1163 (1897).
16. E. Branly, Bull. sci. Soc. Franc. Phys., **1897**, 135.
17. E. Branly, Congress international de physique, **2**, 325 (1900).
18. L. Arons, Ann. phys. u. chem., **68**, 567 (1898).
19. T. Sandorff, Там же, **68**, 594 (1899).
20. T. Tommasina, C. r., **127**, 1014 (1898).
21. T. Tommasina, C. r., **129**, 40 (1899).
22. O. Lodge, Electrician, **40**, 87 (1898).
23. J. Harden, Elektrotech. Ztschr., **21**, 272 (1900).
24. T. Sandorff, Ann. phys. u. Chem., **10**, 198 (1903).
25. G. Hoffmann, Ztschr. phys., **4**, 363 (1921).
26. A. Székely, Там же, **22**, 51 (1924).
27. G. L. Pearson, Phys. Rev., **56**, 471 (1939).
28. E. H. Pectow, Elektrotech. Ztschr., **70**, 227 (1949).
29. E. Aschkinass, Ann. phys. u. Chem., **66**, 284 (1898).
30. A. Righi, B. Dessaix, Die Telegraphie ohne draht, Braunschweig, 1903.
31. H. P. Walmsley, Phil. Mag., **7**, 1266 (1926).
32. H. P. Walmsley, Там же, **8**, 587 (1927).
33. H. P. Walmsley, Proc. Phys. Soc., **40**, 7 (1928).
34. T. Kuczyński, Przem. Chem., **13**, 161 (1928).
35. E. Muth, Koll. Ztschr., **56**, 82 (1932).
36. W. Krasny-Ergen, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik, **48**, 126 (1936).
37. N. Pauli, E. Russler, Koll. Ztschr., **58**, 22 (1932).
38. N. Pauli, E. Russler, E. Gruppel, Там же, **72**, 26 (1934).
39. R. Kruyt, G. G. Vogel, Там же, **95**, 2 (1941).
40. J. Stauff, Там же, **143**, 162 (1955).
41. О. Г. Усьяров, Т. А. Ткаченко, И. С. Лавров, И. Ф. Ефремов, Колл. ж., **28**, 289 (1966).
42. О. Г. Усьяров, И. С. Лавров, И. Ф. Ефремов, Там же, **28**, 596 (1966).
43. C. A. Pearce, A. M. J. Mech. Brit. J. Appl. Phys., **5**, 136 (1954).
44. D. Beischer, Koll. Ztschr., **89**, 214 (1939).
45. A. Winkel, V. D. J. Verfahrenstechn., **1941**, 25; C. **1942**, 1, 2111.
46. A. Winkel, Ztschr. angew. Chem., **54**, 152 (1941).
47. И. С. Артемов, Колл. ж., **9**, 225 (1947).
48. И. С. Артемов, Сб. Новые идеи в области изучения аэрозолей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
49. Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, М., 1955.
50. Л. М. Левин, Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей, Изд. АН СССР, М., 1961.
51. H. L. Green, W. R. Lane, Particulate clouds; dust, smokes and mists, London, 1964.

52. W. A. Macky, Roy. Soc. Proc., **133**, 565 (1931).
53. J. Harvey, H. J. Mathews, H. Wilman, Disc. Faraday Soc., **30**, 113 (1960).
54. M. R. Dickson, J. Inst. Petroleum, **37**, 373 (1951).
55. J. D. Piper, C. C. Smith, N. A. Kerstein, A. J. Fleiger, Ind. Eng. Chem., **32**, 1510 (1940).
56. Л. Г. Гиндин, ДАН, **73**, 515 (1950).
57. Л. Г. Гиндин, ДАН, **74**, 211 (1950).
58. Л. Г. Гиндин, ДАН, **86**, 753 (1952).
59. Л. Г. Гиндин, Я. И. Френкель, О. А. Шпанская, Ж. техн. физики, **20**, 937 (1950).
60. Л. Г. Гиндин, Л. М. Мороз, М. Н. Путилова, Я. И. Френкель, О. А. Шпанская, ДАН, **72**, 671 (1950).
61. Л. Г. Гиндин, Л. М. Мороз, И. Н. Путилова, Я. И. Френкель, ДАН, **74**, 49 (1950).
62. Л. Г. Гиндин, А. Е. Вольпян, И. Ф. Галкин, В. Е. Гуль, ДАН, **162**, 839 (1965).
63. Л. Г. Гиндин, А. Е. Вольпян, И. Ф. Галкин, В. Е. Гуль, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», М., 1966, стр. 83.
64. Л. Г. Гиндин, А. Е. Вольпян, И. Ф. Галкин, В. Е. Гуль, Там же, стр. 88.
65. Л. Г. Гиндин, Л. М. Мороз, И. Н. Путилова, Я. И. Френкель, Ж. техн. физики, **21**, 143 (1951).
66. Л. Г. Гиндин, И. Н. Путилова, Л. М. Мороз, ДАН, **94**, 277 (1954).
67. Л. Г. Гиндин, И. Н. Путилова, Колл. ж., **16**, 325 (1954).
68. Л. Г. Гиндин, И. Н. Путилова, Тр. 3-й Всес. конф. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, М., 1956.
69. А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ, **9**, 1451 (1939).
70. А. Е. Вольпян, Л. Г. Гиндин, В. Е. Гуль, ДАН, **166**, 894 (1966).
71. Л. Г. Гиндин, А. Е. Вольпян, И. Ф. Галкин, ДАН, **169**, 865 (1966).
72. И. Н. Путилова, Л. Г. Гиндин, Л. М. Мороз, ДАН, **71**, 81 (1950).
73. A. A. Bondi, C. J. Renniger, J. phys. Chem., **57**, 72 (1953).
74. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков (область сильных полей), М., 1958, стр. 366.
75. J. A. Kok, M. M. Corbley, Appl. sci. Res., Hague, **5**, 474 (1955).
76. J. A. Kok, M. M. Corbley, Там же, **6**, 197 (1957).
77. J. A. Kok, M. M. Corbley, Там же, **7**, 257 (1959).
78. J. A. Kok, C. E. van Vroonhoven, Там же, **8**, 125 (1961).
79. J. A. Kok, Electrical Breakdown of Insulating Liquids, N. Y.—London, 1961.
80. J. A. Kok, J. W. Poll, C. E. van Vroonhoven, Dielectrics, **1**, 91 (1963).
81. K. Floryk, J. J. Skowronski, Arch. elektrotechniki, **11**, 565 (1962).
82. Ю. Ф. Дайнега, Г. В. Виноградов, ДАН, **143**, 898 (1962).
83. Ю. Ф. Дайнега, Г. В. Виноградов, ДАН, **151**, 879 (1963).
84. Ю. Ф. Дайнега, А. М. Вовненеко, Г. В. Виноградов, Колл. ж., **26**, 296 (1964).
85. Ю. Ф. Дайнега, Г. В. Виноградов, Koll. Ztschr., **198**, 81 (1964).
86. C. M. McDowell, F. L. Usher, Roy. Soc. Proc., **131**, 564 (1931).
87. С. С. Вуюцкий, А. Д. Зайончковский, В. А. Каргин, С. И. Рубина, Колл. ж., **13**, 333 (1951).
88. Б. Я. Ямпольский, Колл. ж., **18**, 621 (1956).
89. Б. Я. Ямпольский, УШУ-ЦЮ, Там же, **23**, 348 (1962).
90. Б. Я. Ямпольский, УШУ-ЦЮ, П. А. Ребиндер, ДАН, **142**, 633 (1962).
91. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Менделеева, **8**, 162 (1963).
92. A. Voet, L. R. Surian, J. Coll. Sci., **7**, 1 (1952).
93. A. Voet, Am. Ink. Maker, **31**, 34 (1957).
94. A. Voet, Там же, **35**, 34 (1957).
95. A. Voet, J. phys. Chem., **61**, 301 (1957).
96. A. Voet, W. N. Whitten, Rubber Age, **86**, 811 (1960).
97. A. Voet, W. N. Whitten, Rubber World, **146**, 77 (1962).
98. A. Voet, W. N. Whitten, Там же, **148**, 33 (1963).
99. A. A. Bondi, Proc. 2-nd Internat. Congr. Rheology, 1953, стр. 274.
100. Р. Хольм, Электрические контакты, ИЛ, М., 1962.
101. P. A. Rebiner, Disc. Faraday Soc., **18**, 151 (1954).
102. П. А. Ребиндер, Тр. 3-й Всес. конф. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, М., 1956.
103. П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», М., 1966.