

23. *Пестов И.Д.* Биологические эффекты гравитации // “Человек в космическом полете.” Кн.1. Т. 3. М., 1997.
24. *Гак Е.З.* Электромагнитная микрогидродинамика // Электронная обработка материалов. 1987. № 3. С.87. (Деп.ВИНИТИ 06.11.1986. №7585 В 86.14с.).
25. *Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З.* Электромагнитная микрогидродинамика в живых системах и модельных структурах // Тез. II Междунар. конгр. “Слабые и сверхслаб. поля и излучен. в биол. и медиц.” Санкт-Петербург, 3–7.07.2000 г. С. 23–24.
26. *Гак Е.З.* О роли физических полей низкой интенсивности в функционирования живых систем // Труды II Междунар. конгр. по [25] С. 29–32.
27. *Бэтчелор Дж.К.* Успехи микрогидродинамики // Теоретическая и прикладная механика / Пер. с англ. М., 1979. С. 136–187.

Поступила 07.11.2000

Summary

Experimental results of dispersion and coalescence water electrolytes drops and jets in electrical fields are given. Besides the peculiarities generation of some EHD-effects with the increase concentration electrolyte is examined. The role EHD-effects in living systems by influence nature and antropogenic electromagnetic fields is discussed.

И.М. Панченко, М.С. Панченко, А.С. Мосиевич, А.Л. Панасюк, Н.В. Полищук

СОРБЦИОННЫЕ И ВЛАГОПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Бендеры, 12, г. Ровно, 33028, Украина*

Процессы сорбции и переноса влаги в полимерах широко используются в технологических процессах. Количество и интенсивность переноса поглощенного вещества определяют скорость протекания этих процессов и непрерывность работы технологических линий, производительность труда и качество конечной продукции.

С целью интенсификации и регулирования многих теплофизических процессов в последнее время используются высокоэнергетические физические воздействия (высокие температуры нагрева материала, инфракрасное и высокочастотное облучение и пр.). Но при этом во влажных телах происходят нежелательные процессы необратимых структурных и химических преобразований, в особенности в полимерах. Как показано в работах [1, 2], внутренний массоперенос можно существенно интенсифицировать, используя электрические поля (ЭП). Разработка методов управления процессами влагопереноса в полимерных материалах с помощью ЭП возможна только при понимании механизма протекания этих процессов в условиях воздействия наложенных полей.

Большинство тел, которые используются в производстве, а также природных, представляют собой органические и неорганические влажные полимерные системы. Они обладают разветвленной сетью микро- и макропустот. Такие сетчатые структуры принято считать своеобразной разновидностью коллоидных капиллярно-пористых тел (ККПТ) со своими особенностями. Эти тела обладают большой внутренней поверхностью, которая взаимодействует с молекулами, атомами и ионами окружающей паровоздушной или жидкой среды. Поэтому, а также благодаря высокой диссоциирующей способности влаги, в порах и капиллярах в ККПТ всегда имеется раствор различных ионов той или иной концентрации [3]. Таким образом, влажные полимерные тела представляют собой многофазные и многокомпонентные гетерогенные системы.

© Панченко И.М., Панченко М.С., Мосиевич А.С., Панасюк А.Л., Полищук Н.В., Электронная обработка материалов, 2001, № 4, С. 36–43.

Современные представления о механизме образования поверхностного межфазного слоя базируются на наличии электрического заряда на поверхности твердого скелета влажного тела. Как правило, это слой адсорбированных анионов. В результате действия электростатических сил притяжения возникает двойной электрический слой, внешняя (диффузная) часть которого состоит из гидратированных противоионов (катионов), плотность которых убывает с удалением от твердой поверхности. Они находятся в пленке адсорбционно связанной влаги или в объеме капиллярно-удерживаемой воды [3, 4].

Кроме неоднородности адсорбционных слоев и состава порового раствора, существуют и геометрические неоднородности структуры твердого скелета (поры различных форм и размеров), что вместе с неоднородным химическим составом поверхности пористых тел определяет физические, в том числе электрические свойства влажных полимерных тел. Разнообразие состава и пористой структуры создает сложную пространственную картину ЭП в объеме полимера. Поэтому даже в случае наложения внешних однородных полей во влажном полимере они трансформируются в неоднородные поля, но с невысокими значениями градиентов напряженности E (имеется в виду ее числовое значение). При этом электрические свойства гетерогенной многокомпонентной полимерной системы зависят от количества и характера распределения влаги в ней.

Явление переноса влаги в таких системах определяется пористой структурой, энергией и формами связи влаги, физико-химической природой поверхности, видом переноса влаги (жидкость или пар) и условиями взаимодействия тела с окружающей средой. Во влажном полимерном теле наличие градиентов влагосодержания, давления и температуры вызывает поток сорбированной влаги. Если наложить внешнее неоднородное поле с целью создания дополнительных областей интенсивных градиентных полей, то напряженности полей и параметры системы устанавливаются не мгновенно; в разных фазах системы они устанавливаются с разной скоростью и отличаются по величине. Вследствие этого во влажном теле даже при отсутствии в нем градиентов влагосодержания, давления и температуры появляются дополнительные силы массопереноса, которые вызывают миграцию влаги. Возникновение дополнительных движущих сил в ЭП обусловлено термодинамической неравновесностью системы, связанной с неравномерной поляризацией отдельных ее частей и присутствием значительного количества ионов [1, 4]. Подобные влажные системы являются релаксационно-поляризованными системами. Их поведение описывается термодинамикой необратимых процессов [5].

В соответствии с уравнением Гиббса градиент химического потенциала $\nabla\mu_k$ k -го компонента неоднородно поляризованной среды может быть определен в виде

$$\nabla\mu_k = -S_k \nabla T + V_k \nabla p - p_3 \nabla E + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_{i0}} \nabla \rho_{i0}, \quad (1)$$

где S_k – удельная энтропия k -го компонента, V_k – его удельный объем; p_3 – удельная электрическая поляризация k -го компонента; ρ_{i0} – относительная концентрация k -го компонента, равная отношению концентрации этого компонента к плотности смеси, состоящей из n компонентов; T , p – температура и давление смеси, соответственно, E – напряженность электрического поля.

Согласно выражению (1) градиент химического потенциала (движущая сила диффузии) зависит от градиента напряженности ЭП.

Если во влажном теле градиент давления p отсутствует, но существуют градиенты влагосодержания W , температуры T и напряженности E , то согласно уравнению Онсагера [5] общий поток влаги в них

$$j_m = -a_m \rho_0 \nabla W - a_m^T \rho_0 \delta \nabla T + a_m^E \rho_0 P_3 \nabla E, \quad (2)$$

где j_m – плотность потока влаги; a_m – коэффициент диффузии влаги; ρ_0 – плотность вещества сухого скелета пористого тела; W – влагосодержание; P_3 – вектор поляризации вещества; a_m^T , a_m^E – коэффициенты термодиффузии и электродиффузии влаги; δ – термоградиентный коэффициент влаги [6, 7].

Механизм переноса влаги, поглощенной полимерным телом в условиях влияния внешних ЭП, наиболее наглядно отображается на кривых статистики и кинетики процесса сорбции, которые можно получить с помощью электровакуумных сорбционных весов [8].

Адсорбционную способность поверхности полимера по отношению к молекулам влаги определяет физико-химическая природа адсорбента и присутствие обменных ионов, способных к гидратации. При этом в мощных неоднородных полях ионов изменяются межмолекулярные взаимодействия, а вследствие этого и структура близлежащих слоев воды. Поэтому существует зависи-

мость диэлектрической проницаемости ε от структурных и влажностных характеристик полимера, связанная с характером взаимодействия между фазами и компонентами, которые составляют данную систему. Следовательно, изучение изменения электрических свойств влажных полимеров и регулирования на этой основе сорбционных и массопереносных свойств составляет значительный интерес для современной теплофизики полимерных систем.

Из общих положений статистической физики и термодинамики следует, что изменение свойств термодинамически равновесных систем с малыми значениями ε в постоянных однородных полях незначительно. Элементарные оценки показывают, что для очень малых изменений термодинамических параметров воды, максимально лишенной ионов, коллоидных и иных размеров частичек, необходимо однородное ЭП с E порядка 10^7 В/м и больше. Решение уравнения Шредингера относительно систем с водородным типом связи показал, что только ЭП с напряженностью 10^8 В/м могут изменить их сорбционную способность. Отсюда видна перспектива использования неоднородных полей, которые даже при достаточно малых напряженностях способны существенно влиять на свойства и кинетические параметры сорбционных систем.

Используя формулу для классической неравновесной функции распределения в диффузионном приближении

$$f = f_0 - \frac{\tau f_0}{nm_0} p \text{grad} n + \frac{\tau p F_{\text{вн}}}{m_0 k T} f_0, \quad (3)$$

где f_0 – локальная функция распределения Максвелла; n – концентрация ионов; m_0 – масса иона; τ – среднее время свободного пробега ионов или время релаксации системы при столкновении ионов; p – импульс иона; $F_{\text{вн}}$ – внешняя движущая сила, можно получить

$$i = -D \text{grad} n + \eta F_{\text{вн}} n, \quad (4)$$

где i – поток ионов; η – их подвижность.

Из (4) видно, что поток частиц определяется двумя кинетическими явлениями (температура постоянна): диффузией, которой соответствует первый член и дрейфом частиц под действием внешней силы. Если внешняя сила обусловлена действием неоднородного ЭП на гидратированные ионы и дипольные молекулы воды, то плотность потока указанных частиц

$$j = -e D \text{grad} n + e n \eta E + \frac{p_e n_e m_e}{k T} D \text{grad} E, \quad (5)$$

где e , p_e , m_e – соответственно заряд иона, дипольный момент молекулы воды, масса молекулы воды; n_e – концентрация молекул воды; η – подвижность иона в ЭП. Следует, однако, иметь в виду важную особенность этого уравнения: в него входит напряженность результирующего электрического поля E . Электрическое поле определяется, с одной стороны, внешними источниками, но с другой – зависит от распределения заряженных частиц, дающих свой вклад в это поле. Для определения E в этом случае нужно использовать метод самосогласованного поля.

Если в первые два члена в уравнении (5) ввести гидратационное число n' , то получим поток влаги в виде

$$j_s = -e D \text{grad} n n' + e n n' \eta E + \frac{p_e n_e m_e}{k T} D \text{grad} E, \quad (6)$$

в котором подвижность и коэффициент диффузии частиц связаны уравнением Эйнштейна

$$\eta = \frac{e}{k T} D. \quad (7)$$

Поскольку в сильных ЭП η зависит от E , то и коэффициент диффузии гидратированных ионов также должен изменяться в таких полях.

Как сорбент был выбран ионит – сильнокислотный катионит КУ-2 с 8% содержанием дивинилбензола в таких ионных формах: Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . Такой выбор обусловлен тем, что иониты (органические и неорганические полимерные высокомолекулярные электролиты) – вещества, чрезвычайно распространенные в природе (например, грунты, глины и пр.) и синтезируются в большом количестве для использования в науке, технике, сельском хозяйстве и наиболее широко для водочистки. Катионит КУ-2 является типичным ионитом полимеризационного типа. Его получают на основе сополимеризации стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием сополимера. Катионит КУ-2 имеет только катионообменные свойства.

По физической структуре синтетические ионообменные высокомолекулярные соединения можно отнести к термодинамически устойчивым эластичным гидрофильным студням, обладающим

значительной обратимой набухаемостью. Последнее обусловлено наличием в катионите полярных функциональных групп (особенно после их диссоциации), способных к гидратации и удержанию в ионите противоионов. Смешиваясь с сорбированной влагой, противоионы гидратируются и образуют двойной электрический слой, а за его пределами свободный поровый раствор, содержащий ионы обоих знаков определенной концентрации. Постоянное существование встречных, нормальных к поверхности раздела двойного электрического слоя и порового раствора электромиграционных и диффузионных микропотоков противоионов обеспечивает быстрое протекание ионного обмена как между ними, так и с паровоздушной средой или с водными электролитами. Сухие катиониты слабо проницаемы для инертных и неполярных газов. Коэффициенты проницаемости и диффузии этих газов в сухих катионитах близки к их значениям в обычных полимерах, поскольку гелевая фаза (твердый скелет таких смол) значительно уплотнена. В состоянии набухания размеры ячеек гелевой фазы достаточно значительны, то есть она поглощает сравнительно большое количество воды. В таких смолах имеются явные поры с диаметром от 20 до 2000 Å, тем не менее, размер большей части пор составляет 150–250 Å. Такие катиониты даже в сухом состоянии обладают значительной удельной поверхностью (до 400 м²/г). При сорбции же паров полярных веществ (воды) они на первых порах поглощаются гелевым скелетом и только после его “насыщения” происходит их капиллярная конденсация в порах катионита с дальнейшим набуханием его зерен. В таких набухших зернах достаточно свободно передвигаются не очень крупные ионы и молекулы. Из термодинамики растворов следует, что при контакте с внешним раствором катионит с однозарядными ионами поглощает значительно больше воды, чем ионит с двухзарядными ионами.

Очистку выбранного катионита от растворимых фракций и примесей проводили по методике [9]. Очищенный катионит переводили в Н⁺-форму, обрабатывая его 1-н раствором HCl. Затем полученный препарат отмывали от ионов хлора (проба с AgNO₃) и использовали для получения других ионных форм согласно методике [10]. Все ионные формы после замещения тщательно отмывали от реагентов, высушивали при комнатной температуре, а потом в вакуумном термостате при температуре 353 К. Дальнейшее досушивание проводили при повышении температуры до 383 К. Для опытов использовали фракцию $0,25 \leq f \leq 0,5$ мм. Статистическим методом и методом потенциометрического титрования определялась полная обменная емкость. Для Н⁺-формы катионита она составляла 5,02 мг-экв/г. Полученные на дифрактометре УРС ИМ дифрактограммы ионных форм катионита КУ-2 выявили существенные изменения его физико-химической природы с введением того или иного противоиона.

С точки зрения физики диэлектриков выбранные образцы относятся к неоднородным многокомпонентным и многофазным диэлектрикам [10]. Тела, которые имеют полярные молекулы или полярные радикалы (диполи), а также слабозакрепленные ионы или электроны, обладают релаксационной поляризацией. Ионно-релаксационная поляризация обусловлена передвижением отдельных слабозакрепленных ионов на макроскопические расстояния. Ослабление связи иона и переход его в новое положение происходит под действием приложенного ЭП. В результате действия поля некоторые ионы приобретают электрические моменты, то есть поляризуются. В исследуемых объектах проявляются все возможные виды поляризации, которые определяют общую их поляризацию.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции молекул воды ионными формами катионита как без поля, так и в условиях действия неоднородных ЭП при температуре 298 К. Они свидетельствуют, что сорбционная способность ионных форм КУ-2 зависит не только от индивидуальных характеристик обменных ионов (размеров, заряда, строения внешних электронных оболочек), но и от влияния внешних ЭП. Таким образом, равновесие системы ионная форма катионита – поглощенная влага заметно изменяется под действием полей, а именно: введение ионов увеличивает количество связанной жидкости. Последнее больше относится к образцам с двухвалентными противоионами.

Влажный катионит в любой ионной форме можно уподобить раствору электролита [11]. При воздействии ЭП на систему ионная форма катионита – поглощенная жидкость, обменные ионы мигрируют в область большей неоднородности полей или к электроду с противоположным зарядом. В результате происходит перераспределение противоионов и концентрация их по образцу будет различной.

В границах сорбционных измерений явление повышения сорбционной способности ионных форм КУ-2 в неоднородном ЭП можно объяснить увеличением плотности упаковки адсорбированных молекул воды [10] как за счет внешнего, так и под влиянием внутренних полей. Согласно экспериментальным данным, влияние ЭП на сорбционную способность ионных форм КУ-2 с двухвалент-

ными противоионами более сильное, чем с одновалентными. Очевидно, это обусловлено значительным возрастанием координационных чисел двухвалентных противоионов вследствие их большей поляризации в ЭП по сравнению с одновалентными. При возрастании влагосодержания ионных форм катионита влияние ЭП возрастает. С увеличением ∇E , а также E (как показано на примере Ca^{2+} формы, рис. 1) сорбционная способность всех ионных форм катионита увеличивается, что обусловлено увеличением степени поляризации системы и вероятностью перераспределения противоионов.

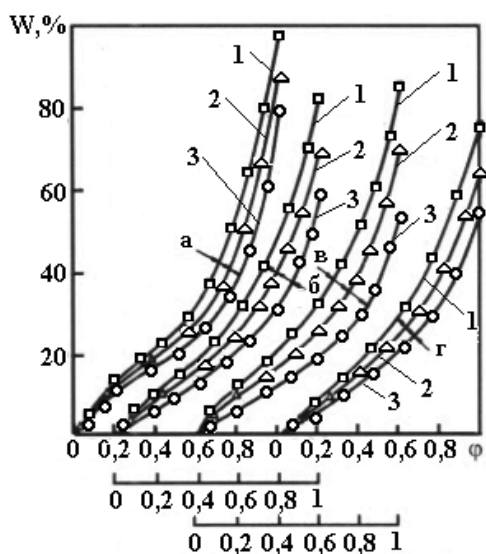


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды Na^+ (а), Cu^{2+} (б), Ca^{2+} (в) и Co^{2+} (г) формами катионита КУ-2 при 298 К без поля – 1 и различных $\nabla E \cdot 10^8 \text{ В/м}^2$: 2 – 0,5; 3 – 1,0.

Процесс сорбции влаги зернистыми сорбентами состоит из следующих этапов: приближения молекул пара к внешней поверхности зерен (внешний массообмен), перемещение влаги по системе взаимосвязанных микрокапилляров (внутренний массоперенос) и, собственно, акта адсорбции на адсорбционных центрах внутренней поверхности.

Для данных образцов лимитирующей стадией процесса сорбции есть внутренний массоперенос [1, 8], поэтому изменение кинетики сорбции при действии полей могут быть связаны с их влиянием на перенос пара и жидкости внутри пористого тела, ибо появляются пондеромоторные силы, которые влияют на дипольную молекулу водяного пара в процессе кнудсеновской диффузии в объеме и по поверхности поры, а также на жидкость и гидратированные ионы, которые находятся в порах. С другой стороны, неоднородное ЭП действует и на твердый скелет образца, деформируя его. Следовательно, в эластичных образцах, к которым относятся ионные формы КУ-2, может изменяться плотность сорбционных центров, что приводит к изменению внутреннего ЭП. А это в свою очередь изменяет кинетику внутреннего массопереноса.

Нами были получены экспериментальные результаты исследования кинетики сорбции молекул воды ионными формами катионита КУ-2 как без поля, так и в условиях влияния внешних ЭП. Начальная влажность образцов равнялась нулю. В окружающей среде поддерживалось относительное давление водяного пара, близкое к единице ($\phi \cong 1$). Опыты проводились при различных значениях E , ∇E и температуре 298 К.

Действие неоднородных ЭП заметно изменяло кинетику процесса сорбции. В однородном ЭП для всех ионных форм катионита также наблюдается ускорение сорбции молекул воды. Такие поля несколько увеличивают и максимальное гигроскопическое влагосодержание. Это обусловлено поляризацией скелета образца, а также перераспределением гидратированных ионов, которые становятся дополнительным транспортным средством перенесения влаги под действием полей. Перераспределение противоионов вызывает возрастание неоднородности внутреннего поля, что также интенсифицирует перенос. Анализ кинетических кривых сорбции показал, что для ионных форм катионита КУ-2 влагосодержание при фиксированном времени сорбции увеличивается с увеличением как E , так и ∇E .

Установлено также, что в случае влияния постоянных однородных ЭП эффект влияния противоионов на изотермы сорбции меньше, чем в случае неоднородных полей. То, что причинами наблюдаемых эффектов изменения сорбционных свойств исследуемых образцов являются поляризация и перераспределение ионов в однородных или неоднородных постоянных ЭП подтверждается изменением равновесных влагосодержаний не только в ходе сорбции в присутствии полей, но и после внесения равновесного образца (выдержанного в отсутствие поля) в соответствующее поле. При внесении образца в поле влагосодержание при том же значении давления паров начинает изменяться. После снятия внешнего ЭП влагосодержание образцов релаксирует к исходному состоянию, полученному в отсутствие поля.

Полученные результаты показывают, что использование постоянных неоднородных ЭП (в меньшей мере – однородных) позволяет управлять сорбционными свойствами ионообменных систем. Действие неоднородного ЭП приводит к изменению сорбционной емкости образцов на 10 – 30%. Такие существенные изменения сорбционных свойств могут найти различные практические применения.

Следовательно, влияние ЭП на жидкостную и паровую фазы ускоряет диффузию пара и перемещение жидкости в ККПТ. При этом в процессе сорбции направление перемещения не играет существенной роли; важно, что влага быстрее передвигается в объеме образца.

Согласно методикам [12–14] из кривых кинетики сорбции проводили расчет эффективных коэффициентов диффузии влаги a_m в исследуемых объектах. Если адсорбция молекул паровой фазы поверхностью ККПТ происходит со значительно большей скоростью, чем диффузия внутри его, то скорость процесса сорбционного насыщения образца лимитируется лишь величиной a_m . Последний может быть определен из кривой изменения массы образца в зависимости от времени (кривая кинетики сорбции). При этом полагается, что в изотермических условиях изменение влагосодержания в образце в процессе сорбции подчиняется уравнению диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = a_m \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}. \quad (8)$$

Процесс поглощения влаги рассматривается при таких краевых условиях: на первых порах образец не содержит влаги; на поверхности исследуемого образца влагосодержание отвечает равновесному сразу же после контакта с паровой фазой; распределение влагосодержания на расстоянии x от середины образца симметрично в любой момент времени. Полагается также, что в узком интервале изменения влагосодержания коэффициент диффузии не зависит от влагосодержания образца.

Последнее имеет место для линейной изотермы сорбции. Но изотермы сорбции редко подчиняются уравнению Генри; как правило, они криволинейны. Поэтому полученную изотерму сорбции разбивают на ряд небольших линейных участков и заменяют ломаной линией. Для линейного участка изотермы коэффициент сорбции ($\frac{\partial a}{\partial c} = \Gamma_c$, где a , c – концентрация адсорбированного

вещества в адсорбенте и растворе), в уравнении Генри величина постоянная. Тогда для небольшого интервала влагосодержания каждого участка определялся свой коэффициент диффузии a_m .

Диффузия влаги в ионных формах катионита КУ-2 исследовалась для порошкообразного образца, который рассыпался в один слой по площади чашечки. Диффузионное сопротивление между частичками было незначительным и концентрация пара возле поверхности всех частичек была одинаковая. Относительная величина сорбции, полученная решением дифференциального уравнения (3), дается выражением [12]:

$$\gamma = \frac{6}{R_s} \sqrt{\frac{a_m \cdot \tau}{\pi}}, \quad (9)$$

где R_s – средний эквивалентный радиус частичек, а величина $\gamma = W_p/W_{me}$, где γ – относительный коэффициент сорбции, W_p – равновесное влагосодержание образца при относительной влажности воздуха $\varphi < 1$, W_{me} – максимальное гигроскопическое влагосодержание образца при $\varphi = 1$.

Для вычисления коэффициента диффузии из уравнения (9) из кривых кинетики сорбции находили зависимость $\gamma(\sqrt{\tau})$ и графическим путем определяли угловой коэффициент прямой

$\frac{6}{R_s} \sqrt{\frac{a_m}{\pi}}$. Размеры частичек ионита определяли с помощью оптического микроскопа МИН-8.

Результаты определения коэффициентов a_m и a_m^E объектов исследования в зависимости от влагосодержания как без поля, так и в условиях влияния неоднородных ЭП при 298 К приведены на рис. 2. При этом коэффициент a_m^E определялся как разность коэффициентов a_m в поле и без поля.

Воспроизводимость результатов определения коэффициента диффузии влаги при различных фиксированных влагосодержаниях материала оценивалась путем многократного (4–6 раз) повторяемых опытов и составляла 1–2%.

Как видно из рис. 2, на коэффициент a_m влияет и величина заряда противоиона. Ионные формы с одновалентными ионами имеют при фиксированных влагосодержаниях большие значения a_m по сравнению с двухвалентными. Это обусловлено тем, что с повышением заряда противоиона возрастает степень сшивания катионита [11, 13].

Влияние неоднородного ЭП на величину коэффициента a_m для фиксированного влагосодержания всех исследуемых образцов четко проявляется во всей области влагосодержаний. Для исследуемых образцов неоднородное ЭП влияет в направлении увеличения a_m с увеличением VE . Наиболее заметно увеличение коэффициента диффузии в сопоставлении с его значениями без поля наблюдается для начальных и конечных влагосодержаний образцов, которые отвечают емкости монослоя,

когда внутренний массоперенос осуществляется в виде пара и влагосодержаниях, близким к максимальному гигроскопическому, когда влага находится в состоянии жидкости капиллярной конденсации. При сорбции первых порций влаги самый большой вклад в интенсификацию влагопереноса дает процесс ориентации дипольных молекул паровой фазы вдоль силовых линий ЭП с последующим втягиванием их в область большей неоднородности поля [6, 7]. Вследствие поляризации образцов внешним неоднородным ЭП на его внутренней поверхности индуцируется электрический заряд разной плотности. Наличие такого поверхностного неоднородного по плотности заряда вызывает дополнительный массоперенос вдоль внутренней поверхности, который возрастает с увеличением градиента напряженности ЭП. При увеличении влагосодержания, когда влагоперенос в виде пара уменьшается, а в виде жидкости (пленочный перенос в полимолекулярном слое) увеличивается, относительное влияние неоднородного ЭП на коэффициент диффузии несколько возрастает, поскольку пондеромоторная сила, которая действует на единицу объема жидкого диэлектрика, уже пропорциональна ∇E^2 [7, 8].

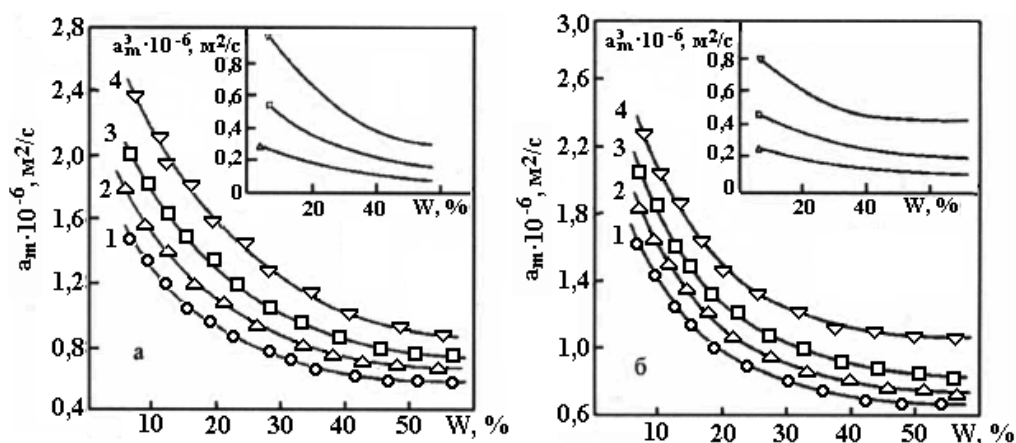


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии a_m и электродиффузии a_m^E молекул воды от влагосодержания катионита КУ-2 при 298 К. для ионов Na^+ (а), ионов Ca^+ (б): 1 – без поля и различных $\nabla E \cdot 10^8 \text{ В/м}^2$: 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10.

В области влагосодержаний, близких к максимальному гигроскопическому, когда перенос влаги осуществляется только жидким электролитом (в виде пленок, столбиков влаги капиллярной конденсации и осмотической влаги), влияние влагосодержания уменьшается, но возрастает влияние ЭП. На величину коэффициента a_m в сильных неоднородных полях оказывает также влияние изменение структуры образца. Более интенсивному перемещению поглощенной влаги в сильных полях препятствует деформация пористого скелета адсорбента [7].

Значительно большее влияние ЭП осуществляет на процесс диффузии молекул воды в ионных формах катионита КУ-2, причем процесс диффузии определяется размером и зарядом гидратированных противоионов (рис. 2). Процесс диффузии влаги определяется также подвижностью противоионов, а также сильно зависит от их поляризующей силы, которая определяется отношением заряда к их радиусу. С возрастанием заряда противоионов снижается его подвижность [14] и соответственно тормозится процесс их диффузии, а следовательно, и перенос молекул воды, образующих гидратную оболочку вокруг них. Для равновзарядных противоионов подвижность обусловлена их размерами, и соответственно и величиной поляризующей силы. С возрастанием радиуса подвижность противоионов возрастает за счет уменьшения силы притяжения к фиксированным ионам. По величине коэффициента a_m ионных форм катионита КУ-2 для равновзарядных противоионов имеем такой ряд: $\text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, который противоположен ряду величины поляризующей силы.

При влиянии внешнего ЭП на систему ионная форма катионита – поглощенная влага происходит поляризация, а также направленная миграция гидратированных противоионов. Все это приводит к более интенсивному внутреннему переносу влаги. Поляризация будет более значительной для системы, которая имеет противоион с большей поляризующей силой. Для такой системы будет более значительной и электромиграция, в результате которой создается свое внутреннее поле, которое также приводит к увеличению коэффициента диффузии. Более наглядно влияние ЭП на процесс диффузии молекул воды представлено зависимостями коэффициента электродиффузии a_m^E от

влажностерержания W ионными формами КУ–2 (рис. 2). Из кривых видно, что большее воздействие ЭП оказывает на процесс диффузии влаги в Ca^{2+} – форме катионита КУ-2.

Повышение температуры вызывает снижение влияния ЭП на диффузию воды в объектах исследования. Это обусловлено уменьшением величины поляризации системы образец – поглощенная влага.

Следовательно, внешние ЭП, в особенности неоднородные, существенным образом влияют на количество сорбированной влаги и на ее перемещение в ионообменных материалах. Изменение сорбционно-диффузионных свойств ионитов во всей области гигроскопических влажностерержаний тем более глубокие, чем большая степень неоднородности полей и чем более низкая температура установления сорбционного равновесия. При этом наблюдаемые изменения дифференцируются в зависимости от вида обменного иона. Из полученных результатов, следует, что однородные и неоднородные электрические поля могут быть использованы для управления внутренним массопереносом в процессах сорбции влаги иононасыщенными полимерными системами и их можно использовать при создании технологий и установок в адсорбционной и сушильной технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лыков А.В.* Теория сушки. М., 1968.
2. *Кафаров В.В., Меньшутина Н.В., Дорохов И.Н.* Новое в технологии сушки // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. Новейшие достижения химии и химической технологии. 1990. Т. 35. № 6. С. 724–732.
3. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М., 1982.
4. *Духин С.С., Шилов В.Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев, 1972.
5. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М., 1967.
6. *Мосиевич А.С.* О влиянии электрического поля на внутренний массоперенос при сорбции влаги природными полимерами в различных температурных условиях // Теплопроводность и конвективный теплообмен. Киев, 1977. С. 90–94.
7. *Дущенко В.П., Мосиевич А.С., Панченко М.С., Панасюк А.Л.* Влияние электрического поля на внутренний массоперенос в дисперсных системах различной физико-химической природы // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 5. С. 1278–1279.
8. *Мосиевич А.С.* Исследования влияния электрических и магнитных полей на внутренний массоперенос в твердых дисперсных системах различной физико-химической природы: Дис.... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1982.
9. *Паиков А.Б., Смирнов А.С., Перемыслова Е.С., Талалаева А.В., Мухреева Н.А.* Усовершенствованные методы получения чистых ионитов // Химически активные полимеры и их применение. Л., 1969. С. 72–81.
10. *Панченко М.С., Мосиевич А.С., Дущенко В.П., Плотницкий Б.Ф.* Особенности гидратации катионита КУ–2 в различных ионных формах при воздействии неоднородного электрического поля // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1008–1011.
11. *Кокотов Ю.А.* Иониты и ионный обмен. Л., 1980.
12. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М., 1962.
13. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М., 1986.
14. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М., 1987.

Поступила 27.02.2001

Summary

Is established that the external electrical fields considerably change the amount of an adsorbed moisture and velocity it transitions in ionexchanging materials. Magnitude and character of these modifications are determined by gradients of fields, kind of exchange ions and of temperature.