

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ
ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

© 2021 г. И. В. Иванов^{а,*}

^а *Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, Калужский филиал, Калуга, Россия*

**e-mail: mcxa_iv@inbox.ru*

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

В рамках модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии диссоциации ионогенных групп и осмотического эффекта, исследован процесс сорбции паров воды ионообменными материалами. Показано, что при реальных значениях параметров системы возможно возникновение фазовых переходов первого рода типа тонкая пленка – толстая пленка сорбированной жидкости в диапазоне как высоких, так и низких значений относительной влажности воздуха. Получен критерий существования фазового перехода и обсуждены причины его возникновения. Экспериментальным проявлением полученных в данной работе фазовых переходов является гистерезис на кривых адсорбции-десорбции паров воды. При этом гистерезис наблюдался как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха и объяснялся авторами с помощью разных моделей: для высокой и для низкой влажности отдельно. Данная работа позволила объяснить эти критические явления с помощью одной математической модели.

Ключевые слова: ионообменный материал, ионогенная группа, фазовый переход, сорбция, гистерезис

DOI: 10.31857/S0044453721120098

Адекватное описание сорбции паров воды ионообменными материалами (ИОМ) возможно лишь на основе моделей, учитывающих специфическую особенность ИОМ – взаимосвязь между количеством поглощенной воды и диссоциацией ионогенных групп (ИГ) [1–8]. С одной стороны, увеличение содержания воды способствует усилению гидратации, а, следовательно, и диссоциации ИГ. С другой стороны, имеет место осмотический эффект [3] – зависимость влагосодержания от степени диссоциации. При наличии такой взаимной зависимости возможна ситуация, когда флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ИГ, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита. В результате при некоторых условиях флуктуации больше определенной величины будут не затухать, а расти вплоть до перехода системы в новое состояние. Это состояние характеризуется влагосодержанием и степенью диссоциации, существенно отличными от исходных, поэтому данный переход можно рассматривать как фазовый переход первого рода, аналогично фазовым переходам тонкая пленка – толстая пленка адсорбированного вещества [9] или сильный электролит – слабый электролит [10]. Поскольку скачкообразное из-

менение степени диссоциации приводит к соответствующему изменению проводимости ионита, то экспериментально фазовый переход может наблюдаться в виде скачкообразного изменения сопротивления образца ИОМ.

В работе [5] на основании модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии диссоциации ИГ и осмотического эффекта, показана возможность возникновения фазовых переходов типа тонкая пленка – толстая пленка сорбированной воды в интервале высоких относительных влажностей воздуха $0.6 < \theta < 0.8$.

В настоящей работе в рамках термодинамического подхода, последовательно развитого в работах [5, 11], исследована возможность фазовых переходов при сорбции паров воды в ИОМ во всем диапазоне относительной влажности воздуха. На основании данной модели уточнен критерий фазового перехода, полученный в работе [5], и сделан вывод о возможности фазовых переходов и при низких значениях влажности воздуха ($\theta < 0.3$) при физически допустимых значениях параметров системы. Адекватность этих параметров обоснована сравнением теоретических и экспериментальных зависимостей сопротивления образцов полимерных катионообменных мембран

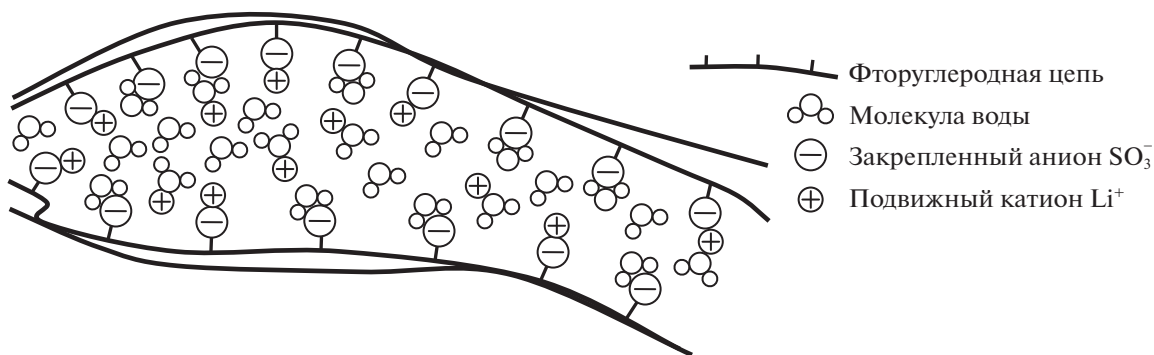


Рис. 1. Модель катионообменной мембраны МФ-4СК в виде литиевой соли сульфокислоты [6, 7].

от относительной влажности воздуха. Данный подход позволяет получить базовые (некритические) параметры системы, при которых фазовый переход невозможен. А последовательное изменение этих параметров дает возможность моделировать фазовый переход и выяснить критерий его возникновения. Полученные таким образом параметры будут критическими, а соотношение между ними – это критерий фазового перехода.

В результате математического моделирования получены зависимости сопротивления образцов ИОМ от относительной влажности воздуха, имеющие в соответствующей области параметров S -образный характер, типичный для систем с фазовым переходом первого рода. Фазовые переходы, полученные в данной работе, проявляются на экспериментальных изотермах адсорбции-десорбции в виде петель гистерезиса. При этом гистерезис наблюдался как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха [12] и объяснялся авторами с помощью разных моделей: для высокой и для низкой влажности отдельно. Данная работа позволила объяснить эти критические явления с помощью одной математической модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Согласно современным представлениям, поверхность ИОМ образована длинными цепочками органического соединения (полимера), “сшитыми” между собой в виде некоторой матрицы и содержащими неорганические остатки – ионообменные или ионогенные группы, способные диссоциировать в водном растворе.

В последнее время широкое распространение получила модель, согласно которой в ионите происходит разделение фаз: гидрофобной, включающей в себя цепи полимерной матрицы, и гидрофильной, образованной ИГ и сорбированной водой [3, 6–8]. Представления, предложенные в указанных работах, можно кратко сформулировать в следующей структурной модели. В резуль-

тате разделения фаз в ионите возникают кластеры из ИГ, ионов и молекул воды, окруженные “стенками” из полимерных цепей (рис. 1). Таким образом, образуются поры с гибкими стенками, которые могут изменять свой объем до практически полного исчезновения при высушивании ионита, поэтому правильнее называть их квазипорами [3]. Между собой квазипоры соединяются каналами (квазиканалами), возникающими в местах достаточного разряжения цепей. Размеры квазипор 2–100 нм [6], ширина канала 1 нм [3]. Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные наблюдения подтвердили существование в ИОМ большого числа каналов и пор [2, 8, 13, 14].

Рассмотрим область ионита, содержащую N ионогенных групп, фиксированных на полимерной матрице, как показано на рис. 1. Предположим, что в данном диапазоне влажностей формирование первичных гидратных оболочек ионогенных групп из молекул воды уже завершено (для большинства ионообменников это соответствует диапазону относительных влажностей $\theta \sim 0.01–0.1$). Обозначим N_{w0} – число молекул воды, входящих в эти гидратные оболочки. Тогда дальнейшая сорбция происходит за счет взаимодействия сорбируемых молекул с уже поглощенной водой и осмотического эффекта. Полный термодинамический потенциал системы в этом случае можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_w + \Phi_I + \Phi_{PM}, \quad (1)$$

где Φ_0 – термодинамический потенциал стандартного состояния, в качестве которого примем ионит, содержащий N_{w0} молекул воды, непосредственно взаимодействующих с гидрофильными центрами, Φ_w – изменение потенциала при последующей конденсации воды. В предположении, что структура воды, не входящей в гидратные оболочки ионогенных групп, не отличается от структуры свободной воды в объеме жидкой фазы, получим

$$\Phi_w = -(N_w - N_{w0})T \ln \theta, \quad (2)$$

где $N_W - N_{W0}$ – число поглощенных молекул воды, не входящих в гидратные оболочки ионогенных групп; N_W – полное количество поглощенных молекул воды; θ – относительная влажность воздуха; T – абсолютная температура, выраженная в энергетических единицах.

Потенциал Φ_I учитывает вклад ионной подсистемы, связанный с диссоциацией ионогенных групп и формированием их гидратных оболочек, образованием раствора, состоящего из гидратированных ионов и свободной воды, а также энтропийный вклад, обусловленный различными конфигурациями в размещении диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп на полимерной матрице. Для определенности считаем, что ионогенные группы состоят из катионов и анионов одной валентности. Тогда

$$\begin{aligned} \Phi_I = & \alpha N E_D + T \alpha N \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \\ & + T N \ln \frac{N(1 - \alpha)}{N + N_W - N_{W0} - \alpha(n - 1)N} + \\ & + T \alpha N \ln \frac{\alpha N}{N + N_W - N_{W0} - \alpha(n - 1)N} + \\ & + T(N_W - N_{W0} - \alpha n N) \times \\ & \times \ln \frac{N_W - N_{W0} - \alpha n N}{N + N_W - N_{W0} - \alpha(n - 1)N}, \end{aligned} \quad (3)$$

где α – степень диссоциации ИГ, n – условное число гидратации ионов в однокомпонентном растворе [3], $E_D = E_0 + E_{EL}$ – энергия диссоциации, включающая энергию отрыва иона от полимерной цепочки (E_0) и изменение его электростатической энергии (E_{EL}); $N_W - N_{W0} - \alpha n N$ – число поглощенных свободных молекул воды. Три последних слагаемых получены с помощью формулы Стирлинга из выражения для полной энтропии системы частиц

$$S = \ln \left[\frac{N!}{(\alpha N)!(N - \alpha N)!} \times \frac{(N + N_W - N_{W0} - \alpha n N + \alpha N)!}{N!(\alpha N)!(N_W - N_{W0} - \alpha n N)!} \right],$$

которая состоит из энтропии размещения диссоциированных и недиссоциированных групп (первый множитель) и энтропии перемешивания частиц всех сортов (второй множитель).

Последнее слагаемое в (1) описывает изменение состояния полимерной матрицы при набухании и является по существу энергией упругой деформации полимерных цепочек. Зависимость упругой энергии от степени влагосодержания можно учесть аналогично [15]:

$$\Phi_{PM} = 3T \left(\frac{V_W}{V_P} \right)^2 \frac{N_W^2}{N}, \quad (4)$$

где V_W – объем молекулы воды, V_P – объем полимерной цепочки, приходящейся на одну ИГ. Выражение (4) может быть формально получено из закона Гука с объемным модулем упругости $3T/V_P$.

Окончательно, обозначая $\beta = N_W/N$ – степень влагосодержания, $\beta_0 = N_{W0}/N$ – условное число

гидратации ионогенных групп, $U = 6 \left(\frac{V_W}{V_P} \right)^2$, для полного термодинамического потенциала системы (1), отнесенного к числу ИГ N ($\phi = \Phi/N$), имеем:

$$\begin{aligned} \phi = & -T(\beta - \beta_0) \ln \theta + \frac{1}{2} U T \beta^2 + \alpha E_D + \\ & + T \alpha \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + T \ln \frac{1 - \alpha}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)} + \\ & + T \alpha \ln \frac{\alpha}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)} + \\ & + T(\beta - \beta_0 - \alpha n) \ln \frac{\beta - \beta_0 - \alpha n}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)}. \end{aligned} \quad (5)$$

В равновесии термодинамический потенциал ϕ достигает минимального значения: $\partial \phi / \partial \alpha = 0$, $\partial \phi / \partial \beta = 0$. В результате для определения влагосодержания β и степени диссоциации ИГ α получим систему уравнений

$$\begin{cases} \theta = \frac{\beta - \beta_0 - \alpha n}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)} \exp \left(\frac{\alpha \partial E_D}{T \partial \beta} + U \beta \right), \\ \frac{\alpha^2 (1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1))^{n-1}}{(1 - \alpha)(\beta - \beta_0 - \alpha n)^n} = \exp \left(- \frac{1}{T} \frac{\partial (\alpha E_D)}{\partial \alpha} \right). \end{cases} \quad (6)$$

При большом влагосодержании $\partial (\alpha E_D) / \partial \alpha \rightarrow \rightarrow E_0$, $\partial E_D / \partial \beta \rightarrow 0$ и при отсутствии полимерных цепочек ($U \rightarrow 0$) уравнение (6) переходит в стандартное соотношение, описывающее равновесное давление пара над раствором в зависимости от концентрации [16], а формула (7) – в закон действующих масс [17]. В представленном виде уравнения (6) и (7) позволяют определить не только объемные равновесные значения α и θ , но и исследовать их изменение в тонких пленках сорбированной воды.

Зависимость энергии E_D , точнее ее электростатической части E_{EL} , от степени диссоциации и влагосодержания обусловлена электростатическим взаимодействием заряженных частиц с ионным облаком, а также с границами области, занятой растворителем. Для нахождения E_{EL} нам понадобится распределение потенциала точечного заряда q в трехслойной структуре твердый диэлектрик–жидкость–твердый диэлектрик. Предположим, что раствор образует тонкую (по сравнению с характерными размерами гидрофильной

области) плоскую пленку толщины L на поверхности ионообменного материала. Диэлектрические проницаемости раствора — ϵ , окружающего материала — ϵ_1 .

Тогда уравнения для распределения потенциала точечного заряда в области жидкого слоя (уравнение Пуассона — Больцмана) и в области двух диэлектрических стенок (уравнение Лапласа) имеют вид:

$$\Delta\varphi_0 = \kappa^2\varphi_0 - \frac{4\pi q}{\epsilon}\delta(\bar{r} - \bar{r}_0); \quad \Delta\varphi_{1,2} = 0,$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{4\pi q^2 c}{\epsilon T}}$ — обратный дебаевский радиус однокомпонентного раствора с концентрацией c , \bar{r}_0 — радиус-вектор выделенного иона.

Прделаем для этих уравнений двумерное преобразование Фурье, считая горизонтальные размеры капилляра (по осям X и Y) много больше дебаевского радиуса экранирования и размеров по оси Z . Тогда для фурье-компонент потенциала получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2\varphi_0(\bar{k}, z)}{\partial z^2} - k_0^2\varphi_0(\bar{k}, z) &= \frac{4\pi q}{\epsilon}\delta(z - z_0), \quad 0 < z < L; \\ \frac{\partial^2\varphi_1(\bar{k}, z)}{\partial z^2} - k^2\varphi_1(\bar{k}, z) &= 0, \quad z > L; \\ \frac{\partial^2\varphi_2(\bar{k}, z)}{\partial z^2} - k^2\varphi_2(\bar{k}, z) &= 0, \quad z < 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где $k_0^2 = k^2 + \kappa^2$.

Граничные условия для системы (8) — равенство потенциалов на обеих границах и непрерывность нормальной компоненты индукции на верхней границе ($z = L$), а на нижней границе ($z = 0$) она испытывает скачок $4\pi\sigma$; где σ — поверхностная плотность заряда.

Тогда для фурье-компоненты потенциала в точке $z \rightarrow z_0$

$$\begin{aligned} \varphi_0(\bar{k}, z_0) &= \frac{2\pi q}{\epsilon k_0} \times \\ &\times \sum_{m=1}^{\infty} \left[f^{2m-1} \exp(-2k_0(L(m-1) + z_0)) + 2f^{2m} \times \right. \\ &\times \exp(-2k_0 L m) + f^{2m-1} \exp(-2k_0(L m - z_0)) \left. \right] + \\ &+ \frac{2\pi q}{\epsilon k_0} \exp(-k_0|z - z_0|) + \frac{4\pi\sigma}{\epsilon k_0 + \epsilon_1 k} (2\pi)^2 \times \\ &\times \delta(\bar{k}) \frac{\exp(-k_0 z_0) + f \exp(-k_0(2L - z_0))}{1 - f^2 \exp(-2k_0 L)}. \end{aligned}$$

Функция $f(k) = \frac{\epsilon k_0 - \epsilon_1 k}{\epsilon k_0 + \epsilon_1 k}$ слабо меняется на интервале $0 < k < \infty$, так что под знаком суммы ее можно считать постоянной и равной $f = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + \epsilon_1}$. Это вполне оправдано, так как у нас $\epsilon_1 \ll \epsilon$.

Чтобы не производить достаточно сложного и едва ли оправданного усреднения по различным пространственным конфигурациям ионов, будем предполагать, что заряд находится посередине пленки, т.е. $z_0 = L/2$.

Тогда, проделав обратное преобразование Фурье и исключив самодействие заряда, а также, учитывая, что $E_{EL} = q\varphi_0$, получим

$$E_{EL} = -\frac{q^2 \kappa}{\epsilon} - \frac{2q^2}{\epsilon L} \ln(1 - f e^{-\kappa L}) + \frac{4\pi\sigma q}{\epsilon \kappa} \frac{e^{-\kappa L/2}}{1 - e^{-\kappa L}}. \quad (9)$$

В этом выражении первое слагаемое — объемный вклад в энергию от экранирующего облака; второе слагаемое обусловлено пространственной ограниченностью слоя жидкости (вклад зарядов, индуцированных в твердом диэлектрике); третье слагаемое — вклад заряженной поверхности. В случае отсутствия поверхностного заряда ($\sigma = 0$) и дебаевского экранирования ($\kappa \rightarrow 0$) данный результат переходит в соотношение, полученное в работе [5].

Выразим некоторые величины в (9) через параметры α и β : $L = \beta V_W/s$, где s — площадь поверхности, приходящаяся на одну ИГ; $\sigma = -\alpha q/s$, считается, что заряды одного знака находятся в растворе, а противоположные — на поверхности (поэтому знак “минус”), так что в целом фаза ионита остается электрически нейтральной;

$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi q^2}{\epsilon T V_W} \frac{\alpha}{\beta}}$. Тогда

$$\begin{aligned} E_D = E_0 - \frac{CT}{\beta} &\left(\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} + \ln(1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})) \right) - \\ &- \frac{\xi T \sqrt{\alpha\beta} \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}/2)}{1 - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})}, \end{aligned}$$

где $C = \frac{2q^2 s}{\epsilon T V_W}$ и $\xi = \sqrt{\frac{4\pi q^2 V_W}{\epsilon T s^2}}$ — безразмерные величины.

Основной вклад в ион-дипольное взаимодействие вносят молекулы воды, входящие в гидратную оболочку иона в растворе (в предыдущих рассуждениях об энергии E_{EL} заряд q изначально считался полностью гидратированным, и его вза-

имодействие с гидратной оболочкой не учитывалось). Энергия взаимодействия иона со своей гидратной оболочкой

$$E_{id} = -n \frac{qp}{\epsilon r^2}, \quad (10)$$

где p – дипольный момент молекулы воды, r – характерное расстояние от иона до диполя.

Считая $p = \delta q r$, $r = (3V_w / (4\pi))^{1/3}$, где δq – эффективный заряд противоположных сторон диполя ($\delta \sim 0,1$), запишем это выражение в безразмерных величинах

$$E_{id} = -\frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T.$$

Тогда для энергии диссоциации окончательно получим

$$E_D = E_0 - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} + \ln(1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})) \right) - \frac{\xi T \sqrt{\alpha\beta} \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}/2)}{1 - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})} - \frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T. \quad (11)$$

Это выражение справедливо для всех физически допустимых значений параметров влагосодержания и степени диссоциации. Даже для предельно низких значений влагосодержания, когда идет формирование гидратных оболочек оторвавшихся от полимерной матрицы ионов, можно получить адекватный результат, задав зависимость числа гидратации от влагосодержания $n(\beta)$. Поэтому формулу (11) можно использовать во всем диапазоне относительной влажности воздуха.

Запишем производные, входящие в систему (6)–(7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_D}{\partial \beta} = & \frac{CT}{\beta^2} \left(\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{4} \frac{1 - 3f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})}{1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})} + \right. \\ & \left. + \ln(1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})) \right) - \\ & - \frac{T \xi \sqrt{\alpha\beta} \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}/2)}{2\beta(1 - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}))^2} \times \\ & \times \left(1 - \frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}) \left(1 + \frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} \right) \right); \\ \frac{\partial(\alpha E_D)}{\partial \alpha} = & E_0 - \frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T - \\ & - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{4} \frac{3 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})}{1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})} + \right. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\left. + \ln(1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})) \right) - \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{T \xi \sqrt{\alpha\beta} \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}/2)}{2(1 - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}))^2} \times \\ & \times \left(3 - \frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}) \left(3 + \frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} \right) \right). \end{aligned}$$

Численное решение системы (6)–(7) с учетом (12) и (13) позволяет построить изотермы адсорбции водяных паров на поверхности ИОМ – зависимость $\beta(\theta)$, а также найти зависимости $\alpha(\theta)$ или $\alpha(\beta)$. С точки зрения поиска фазовых переходов эти зависимости “равносильны”, – гистерезис проявится на каждой из них. Поскольку мы располагаем экспериментальными данными зависимостей сопротивления R образцов ИОМ от влажности воздуха при различных температурах, то считаем целесообразным исследовать теоретические зависимости $R(\theta)$.

Для описания проводимости сильно неоднородной среды, которой и является ИОМ, воспользуемся представлениями теории протекания [18], согласно которой ток, протекающий в неоднородной среде, определяется проводимостью участков с наименьшей проводимостью, которые образуют своеобразный канал, соединяющий электроды измерительного элемента. В этих каналах, содержащих ИГ, происходит сорбция молекул воды, что приводит к затоплению каналов, диссоциации ИГ и появлению тока между электродами.

Для перехода от степени диссоциации α к сопротивлению системы R , предположим, что подвижность ионов μ не зависит от влажности, и изменение проводимости λ обусловлено только ростом концентрации свободных носителей c . Тогда сопротивление образца ИОМ

$$R = \frac{l}{\lambda S} = \frac{l}{\mu c S},$$

где l – характерная длина проводящего канала между электродами, S – суммарное сечение всех проводящих каналов.

Считая, что концентрация свободных ионов в растворе $c = \alpha N / S l$, получим

$$R = \frac{l^2}{\mu q N} \frac{1}{\alpha} = \frac{R_0}{\alpha}, \quad (14)$$

где параметр $R_0 = l^2 / (\mu q N)$ зависит от геометрии образца, подвижности ионов и количества N активных ИГ в полимерной матрице и не зависит от влажности.

Эмпирическая температурная зависимость подвижности ионов μ имеет вид [19]:

$$\mu = \mu_0(1 + \gamma(t - t_0)), \quad (15)$$

где $\gamma \approx 0.1$, $t_0 = 15^\circ\text{C}$.

Учитывая (14) и (15), перейдем к анализу системы (6)–(7) на предмет возможности возникновения фазовых переходов. Как следует из этих уравнений, эффект изменения энергии гидратации E_{EL} с ростом влагосодержания β определяется величиной коэффициента C . При малых значениях C изменение энергии гидратации несущественно. С ростом C усиливается взаимное влияние гидратации и осмотического эффекта, и возможно возникновение неустойчивых состояний и фазовых переходов. Критерием фазового перехода, очевидно, является существование таких значений θ , при которых $dR/d\theta \rightarrow \infty$. Попытаемся получить “экстремальные” значения параметров системы, т.е. такие, когда еще возможны фазовые переходы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аналитическое исследование зависимости $R(\theta)$ в общем виде довольно громоздко, поэтому ответ на вопрос о возможности возникновения фазовых переходов может быть получен лишь на основе численного решения системы (6)–(7). Вначале были построены “базовые” (некритические) зависимости $R(\theta)$ при различных температурах – пунктирные кривые 1 на рис. 2. При построении этих зависимостей использованы следующие значения параметров системы: $q = 4.8 \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ, $\varepsilon = 79$, $\varepsilon_1 = 4$, $V_W = 3 \times 10^{-23}$ см³, $s = 1.2 \times 10^{-15}$ см², $l = 1$ см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-4}$ см²/(В с), $K_0 = 1.2$ и $R_0 = 2$ кОм при температуре $t = t_0 = 15^\circ\text{C}$; во всех случаях $n = 4$, $U = 1$. При этом считалось, что параметр, характеризующий упругую энергию полимерной матрицы U , от температуры не зависит.

Кружками обозначены экспериментальные точки, полученные на образцах перфторированных полимерных катионообменных мембран МФ-4СК в виде литиевой соли сульфокислоты обменной емкостью 0.78 ммоль/г (масса образца 20 мг, $N = 9.4 \times 10^{18}$). Для экспериментального исследования зависимости сопротивления ионообменных мембран от влажности воздуха было разработано специальное устройство, состоящее из двухосной стеклянной камеры с двумя боковыми соосными цилиндрическими шлифами, на торцах которых установлено по три платиновых электрода, расположенных соосно друг против друга. Это позволяет измерить сопротивление мембраны методом “полюса” с обеих сторон, методом “двойной мембраны”, а также по диагонали и тем самым исключить вклад контактных со-

противлений. Устройство обеспечивает измерение массы образца и его толщины без извлечения из камеры. Измерения проводились с помощью моста переменного тока с частотой 1000 Гц.

Следует отметить, что хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений при вполне реалистичных параметрах системы подтверждает адекватность предложенной модели. Последовательно увеличивая значение параметра C/β_0 , можно получить критические зависимости (кривые 2 и 3 на рис. 2) с ярко выраженными участками, где $dR/d\theta \rightarrow \infty$, соответствующими началу фазовых переходов. Дальнейшее увеличение параметра C/β_0 приводит к возникновению характерных S-образных участков (рис. 3, кривые 2 и 3), проявляющихся в экспериментальных зависимостях в виде скачкообразных участков или петель гистерезиса. Действительно, подобно другим системам, испытывающим фазовые переходы первого рода, переход к новой фазе происходит лишь при возникновении флуктуаций, превышающих некоторое критическое значение [17]. Вероятность таких флуктуаций, как правило, достаточно мала, что практически может означать существование долгоживущих метастабильных состояний. В результате в эксперименте переход из фазы тонкая пленка (слабый электролит) в фазу толстая пленка (сильный электролит) может произойти при влажности, отличной от той, при которой наблюдается обратный переход (т.е. экспериментальным проявлением полученных в данной работе фазовых переходов может быть гистерезис на кривых адсорбции–десорбции паров воды).

Таким образом, численный анализ системы (6)–(7) дает следующий критерий фазового перехода:

$$C \geq 4.7\beta_0, \quad (16)$$

причем коэффициент при β_0 слабо убывает с уменьшением числа гидратации n (при $n = 1$ он составляет 4.1) и может считаться постоянным.

Кроме того, данная модель позволяет объяснить возникновение фазового перехода, как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха. Такие ситуации могут возникнуть, например, в ионитах со слабой гидратацией поверхностных ИГ ($\beta_0 = 1$, рис. 3, кривая 2) или с редко размещенными группами (большая площадь поверхности s на одну ИГ, рис. 3, кривая 3). Поэтому при измерении сопротивления образцов ИОМ этот факт необходимо учитывать, а при изготовлении датчиков влажности на их основе фазовых переходов следует избегать, т.е. подбирать материалы с некритическими параметрами (рис. 3, кривая 1).

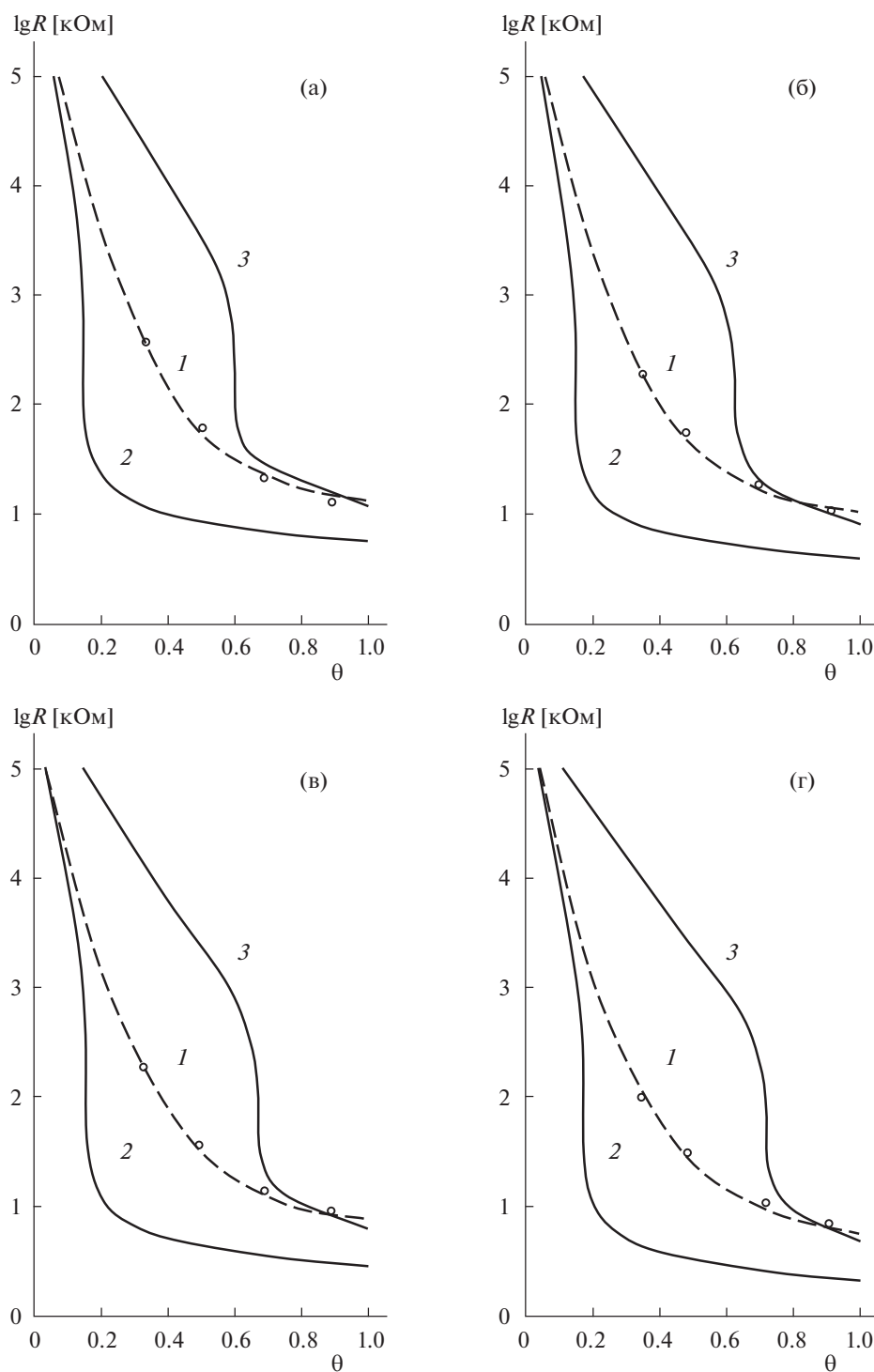


Рис. 2. Зависимости $R(\theta)$ при разных температурах; (а) $t = 15^\circ\text{C}$, $\beta_0 = 2$, $C = 5.87$ (1), $\beta_0 = 1$, $C = 4.65$ (2), $\beta_0 = 2$, $C = 9.54$ (3); (б) $t = 20^\circ\text{C}$, $\beta_0 = 2$, $C = 5.77$ (1), $\beta_0 = 1$, $C = 4.67$ (2), $\beta_0 = 2$, $C = 9.57$ (3); (в) $t = 30^\circ\text{C}$, $\beta_0 = 2$, $C = 5.58$ (1), $\beta_0 = 1$, $C = 4.69$ (2), $\beta_0 = 2$, $C = 9.67$ (3); (г) $t = 40^\circ\text{C}$, $\beta_0 = 2$, $C = 5.40$ (1), $\beta_0 = 1$, $C = 4.70$ (2), $\beta_0 = 2$, $C = 9.77$ (3).

В монографии [12] отмечается, что гистерезис на изотермах сорбции паров воды на сульфоионитах экспериментально обнаружен некоторыми авторами в интервале высоких влажностей $0.6 < \theta <$

< 0.8 . В других работах было замечено существование гистерезиса в области малых влажностей $\theta \leq 0.3$. Следует отметить, что эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными в на-

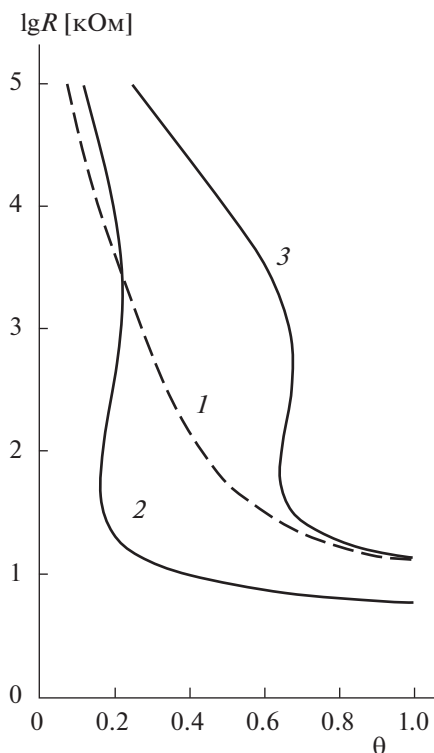


Рис. 3. Зависимости $R(\theta)$ при $\beta_0 = 2$, $C = 5.87$ (1); $\beta_0 = 1$, $C = 5.87$ (2) и $\beta_0 = 2$, $C = 10.27$ (3).

стоящей работе: зависимость 3 на рис. 3 имеет гистерезис в первом интервале, зависимость 2 — во втором.

Причина гистерезиса в области больших влажностей объяснена этими авторами наличием капиллярной конденсации. Изложенная выше модель объясняет гистерезис взаимосвязью между количеством поглощенной влаги и диссоциацией ИГ: флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ИГ, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита. В зависимости от свойств ИОМ фазовый переход, приводящий к скачкообразному изменению сопротивления образца, может наблюдаться и в области малых влажностей, когда капиллярная конденсация в принципе невозможна.

Таким образом, результаты настоящей работы позволили в рамках одной модели теоретически объяснить обнаруженные экспериментально [12] фазовые переходы при сорбции паров воды в ИОМ, как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха.

Таким образом, очевидно, что для получения более точных количественных результатов для конкретных систем разработанную методику расчета можно несколько уточнить или модифицировать: учесть детали адсорбции специфически

взаимодействующих с активными центрами молекул воды [3], зависимость энергии диссоциации от геометрии растущих кластеров [20], эффект самодиссоциации электролита [10, 17]. Однако эти эффекты, сравнительно слабо изменив количественные параметры адсорбции, не повлияют на общую физическую картину возникновения фазовых переходов, предложенную в работе.

Остается открытым вопрос о возможности экспериментального наблюдения описанного в работе явления в интервале высоких влажностей, когда возможна капиллярная конденсация. Дело в том, что эффекты капиллярной конденсации также проявляются в ступеньках и петлях гистерезиса на изотермах адсорбции и зависимостях сопротивления образцов ИОМ от относительной влажности воздуха. Однозначно оценить вклад этих двух явлений можно, проводя измерения по следующей схеме. Сначала кривые адсорбции измеряются на некоторой пористой матрице, затем поверхность пор покрывают ИГ осаждением из конденсированного раствора и после высушивания проводят измерения изотерм адсорбции. Возникающие при этом новые петли и ступеньки можно отнести к описанному в настоящей работе явлению. Другим возможным методом может быть исследование слабосшитых полимерных матриц, где возникновение пор с жесткими стенками, а, следовательно, капиллярной конденсации, представляется маловероятным. Поэтому наблюдаемые при $\theta \sim 0.6-0.8$ петли гистерезиса в таких материалах также могут быть отнесены к данному явлению.

В заключение необходимо отметить, что полученные в настоящей работе результаты заставляют с осторожностью относиться к возможности использования в порометрии ИОМ методов, основанных на капиллярной конденсации [21]. Так, при выполнении условия (16) петля гистерезиса, как показано в данной работе, может наблюдаться даже при адсорбции на гладкой поверхности. В то же время, если считать, что ее возникновение обусловлено капиллярной конденсацией, можно получить неверный вывод о существовании в системе пор достаточно малого радиуса. Подчеркнем, однако, что в случае ионита, содержащего достаточно часто размещенные ИГ ($C < 4.7\beta_0$), условие (16) нарушается, и наблюдаемые в этом случае аномалии могут быть однозначно отнесены к влиянию капиллярной конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications. Japan: Elsevier, 2015. 522 p.
2. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 172 с.

3. Гантман А.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1713.
4. Conway B. Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. Amsterdam: Elsevier, 1981. 747 p.
5. Агафонов В.М., Иванов И.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 888.
6. Kreuer K. // J. Membrane Sci. 2001. V. 185. P. 29.
7. Kusoglu A., Weber A. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
8. Kononenko N., Nikonenko V., Fomenko M. et al. // Adv. Colloid Interfac. 2017. V. 246. P. 196.
9. Sahn J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3667.
10. Козлов В.А., Соколова С.В., Труфанов Н.А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 2176.
11. Иванов И.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 534.
12. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
13. Gierke T., Munn G., Wilson F. // J. Polym. Sci., Pol. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
14. McLean R., Doyle M., Sauer B. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6541.
15. Lazare L., Sundheim B., Gregor H. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 641.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 584 с.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
18. Тимашев С.Ф., Гладких С.Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 656.
19. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.
20. Догонадзе Р.Р., Корнышев А.А., Кузнецов А.М. // Теорет. и мат. физика. 1973. Т. 15. С. 127.
21. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 310 с.