

Удельная работа капиллярного потенциала $A_k = 2\sigma/r$. Приняв радиус капилляра $r = 10^{-3}$ см, а величину поверхностного натяжения $\sigma = 0,7 \cdot 10^{-3}$ Н/см, получим $A_k = 14 \cdot 10^{-1}$ Дж/см³.

Удельная работа электрического поля $A_s = Q\varphi$. Для опытных значений $Q = (0,1-0,5)$ Кл/см³ и $\varphi = (0,1-0,15)$ В получаем $A_s = (10-70) \cdot 10^{-3}$ Дж/см³.

Очевидно, что подобные опыты с замерами электродных параметров в многофазных пористых системах помогают существенно расширить представления о их временных структурно-механических и физико-механических изменениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Ю.И. Оценка потенциала набухания – усадки глинистых грунтов Центрального Предкавказья // Геоэкология. 1997. № 3. С. 92–99.
2. Макеева В.И., Латицкий С.А. Характер и природа давления набухания // Почвоведение. 1993. № 9. С.75.
3. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л., 1973.

Поступила 26.01.2000

Summary

The experimental results of changes in time of current, potentials' difference and ohmic resistance in closed cells, simulating a contact of variously moisturized soils with steel surfaces are presented. The data on the nature of electrokinetic phenomena in similar multi-phase systems are obtained.

И.М. Панченко, М.С. Панченко, А.Л. Панасюк, А.С. Мосиевич

Часть 1. СТАТИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЛАЖНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 39, г. Ровно, 266000, Украина*

Химия неорганических полимеров изучает неорганические соединения и разнообразные их композиции, которые достаточно распространены в природе и широко применяются на практике. Достаточно напомнить, что примерно 77% земной коры представляют полимерные соединения кислорода, кремния, алюминия, железа и других элементов.

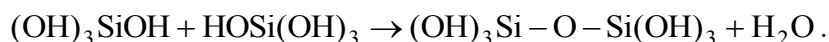
Среди неорганических полимеров встречаются вещества с исключительно ценными свойствами. Для одних характерна высокая термостойкость, твердость, ценные механические и диэлектрические свойства, иным присуща эластичность. Поэтому неорганические полимеры вызывают большой интерес у химиков и технологов [1].

К неорганическим полимерам относятся высокомолекулярные неорганические системы, макромолекулы которых состоят из неорганических главных цепей (для линейных полимеров) или неорганического основного скелета (для плоскостных и пространственных полимеров) и не имеют боковых органических радикалов. Характерной особенностью основных цепей и скелета неорганических полимеров есть наличие ковалентных связей между атомами, которые их образуют. Между цепями и скелетными структурами существуют ионные и прочие связи нековалентной природы.

© Панченко И.М., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосиевич А.С., Электронная обработка материалов, 2000, № 3, С. 37–43.

За химической структурой основной цепи неорганические полимеры разделяются на гомоцепные (гомоатомные) и гетероцепные (гетероатомные). Наиболее многочисленную группу последних полимеров составляют те, которые содержат кислород (полимерные оксиды). Среди них наиболее широкую и самую разнообразную группу составляют силикаты – состоящие из кремния с кислородом.

Достаточно распространенным составом кремния с кислородом является SiO_2 – кремнезем или кварц. Это трехмерный сетчатый полимер с тетраэдрической конфигурацией. Кварц имеет полимерную структуру типа $[-\text{SiO}_2-]_n$ и содержит как ионные, так и ковалентные связи. Во время гидратации SiO_2 получается кремниевая кислота, которая в процессе поликонденсации превращается в поликремниевую кислоту. Затем она постепенно переходит в гелеобразный полимер трехмерной структуры с определенным количеством гидроксильных групп в цепях. При надлежащих условиях вода отсоединяется от поликремниевой кислоты, вследствие чего кислота превращается в безводный силикагель. Действительно, мономерная и полимерная кремниевая кислота, которая образовалась, например, путем нейтрализации раствора метасиликата натрия или жидкого стекла, может вступать в реакцию поликонденсации согласно схемы [2]:



В результате такого процесса конденсации получается макромолекулярная кремниевая кислота, которая постепенно растет и превращается в полимерную, или “элементарную” частичку – глобулу, которая обладает коллоидными свойствами. Эта частичка представляет собой нерегулярную трехмерную сетку из тетраэдров SiO_4 , причем каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода – с двумя атомами кремния. В тех точках, где конденсация OH групп не состоялась, атомы кремния несут по одной, две или три группы OH . На определенной стадии конденсации коллоидный раствор превращается в студнеобразную массу и, наконец, возникает гидрогель. На этой стадии также происходит конденсация между OH -группами различных элементарных частичек. На обеих стадиях образуются связи Si-O-Si , тем не менее на первой стадии получаются массивные частички кремниевой кислоты, а на второй – их возрастание за счет межчастичных связей Si-O-Si , количество которых значительно меньше, чем внутри частички, поскольку соседние глобулы контактируют лишь в отдельных точках.

Поскольку конденсированные полимерные частички находятся в коллоидном растворе или в состоянии гидрогеля, очень большое число молекул воды связывается с многочисленными OH -группами, которые входят в структуру частички. Если такой гидрогель отмыть от солей и высушить (в процессе сушки конденсация продолжается), то получим ксерогель (пористый силикагель). Он представляет собой стекловидное бесцветное пористое аморфное вещество в виде механически крепких гранул. От условий приготовления силикагелей, скорости конденсации кремниевых кислот зависит пористая структура силикагелей.

Согласно данным электронно-микроскопических, рентгеновских и сорбционных исследований [3–5] скелет отдельной гранулы силикагеля состоит из частичек-глобул, сросшихся между собой. Промежутки между ними создают поры, размеры и форма которых зависят от величины глобул и плотности их упаковки. Внешняя поверхность глобул, которая образует внутреннюю поверхность пор, покрыта гидроксильными группами, валентно связанными с поверхностными атомами кремния. Кроме OH -групп, в качестве адсорбционных центров могут выступать координационно-ненасыщенные атомы Si и разные примесные атомы, привнесенные в процессе получения силикагеля или искусственно имплантированные в его структуру (центры второго порядка).

Согласно современным представлениям, взаимодействие молекул воды с поверхностью силикагеля при его увлажнении в основном происходит по механизму водородных связей. На центрах второго порядка также происходит адсорбция атомов и молекул других газов и паров за счет неспецифических взаимодействий: дипольно-ориентационных, индукционных и дисперсионных. В микропорах силикагеля при соответствующей влажности воздуха происходит также капиллярная конденсация паров воды. Поэтому различные марки силикагелей являются отличными адсорбентами.

Капиллярная конденсация протекает в местах контакта глобул обратимо, а в горлах и расширениях пор – необратимо, что и вызывает капиллярно-конденсационный гистерезис. Отличие в размерах и форме пор (везде речь идет о микропорах, поскольку стекловидные адсорбенты типа силикагелей и пористых стекол не имеют макропор) силикагелей различных марок обуславливает разнообразие форм и положений петель гистерезиса капиллярной конденсации на изотермах сорбции. Благодаря своим гидрофильным свойствам, значительной сорбционной емкости,

инертности к агрессивным средам, легкости регенерации и термостойкости, силикагели широко применяются в промышленности и технике как эффективные осушители газов и жидкостей, для улавливания паров ценных органических растворителей, как ионообменники для выделения ряда металлов, для очищения нефтепродуктов от масел и воды, для хроматографии, как наполнители органических полимеров, которые используются, в частности, в электро- и радиотехнической аппаратуре как электроэлектреты, осушители, изолирующие и герметизирующие материалы. При этом они работают в электрических полях и для эффективного их использования необходимы знания диэлектрических свойств силикагелей, поскольку электрофизические характеристики полимеров существенно изменяются под влиянием влаги [6]. Закономерности ухудшения электрофизических свойств гидрофильных высокопористых полимерных материалов в условиях высокой влажности окружающей среды изучены недостаточно и проводились в основном на высоких частотах [7]. Поэтому необходимо исследовать влияние влаги на электрофизические характеристики и, в частности, диэлектрической проницаемости, полимерных материалов, а также построить физические модели процессов, которые протекают в электростатических полях.

При изучении влияния влаги на электрические свойства силикагелей как полимерных тел необходимо выбирать такие образцы, которые будучи близкими по химическим составам, заметно отличались бы геометрией порового пространства. Для исключения действия побочных факторов имеет смысл использовать в качестве ненабухающих неорганических полимеров тела с жестким скелетом, которые не испытывают существенных деформаций при увлажнении, как например, разнообразные глины, в частности, монтмориллонитовой группы.

Этим требованиям удовлетворяют силикагели марок КСК-2, КСС-4, КСМ-5 и КСМ-6п, которые широко используются в производственной и научной практике. В последнем случае по особенностям структуры и по проявлению сорбционных, а также массопереносных свойств они относятся к модельным капиллярно-пористым телам (КПТ) [8]. Для определения изотерм сорбции, статической диэлектрической проницаемости ϵ в зависимости от влагосодержания W использовали отдельную гранулу того или другого силикагеля с диаметром $d \approx 6 \cdot 10^{-3}$ м и электровакуумные сорбционные весы [9]. Во всех опытах также использовалась бидистиллированная вода с удельной электропроводностью $3 \cdot 10^{-7}$ (Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$).

С точки зрения физики диэлектриков, выбранные для исследования влажные силикагели относятся к неоднородным многокомпонентным и многофазным диэлектрикам. Неоднородности возникают за счет различных факторов, включая пористый характер скелета, наличие поверхностных пленок влаги, включений капиллярного конденсата, воздуха в порах, неоднородности химического состава, присутствие примесей, загрязнений в виде ионов, оксидов и иных соединений. Существенную роль играют также ионы двойного электрического слоя, а также ионы порового раствора, способные изменять объемное удельное сопротивление образцов на несколько порядков. Будучи в сухом виде диэлектриками с $\rho_V = (10^9 - 10^{15})$ Ом · м и выше, силикагели при увлажнении становятся полупроводниками, при этом значение ρ_V снижается до $(10^{-4} - 10^{-5})$ Ом · м [7]. Особенности фазового состава и пористой структуры определяют сложность пространственной картины электрического поля в образце. Это приводит к пространственной зависимости удельной объемной проводимости γ_V от напряженности электрического поля. Нужно учитывать и удельную поверхностную проводимость γ_s , вклад которой возрастает при увеличении влажности. Общая электропроводность влажного силикагеля возрастает с увеличением температуры. Заметное влияние на электропроводность оказывает и пористая структура силикагелей. Вероятно, с изменением радиуса превосходящих пор в силикагелях изменяется и соотношение между γ_V и γ_s . Для тонкопористых образцов КСМ-6п и КСМ-5, которые имеют значительную удельную поверхность, основную роль, вероятно, играет поверхностный механизм проводимости, тогда как в случае крупнопористого КСС-4 и в особенности КСК-2 сильнее проявляется движение носителей заряда в объеме пор, которые полностью или частично заполнены влагой. Отсюда следует, что большее влияние на электрофизические свойства силикагелей оказывает не только количество влаги, но и характер ее распределения, а также формы связи влаги и пористая структура образцов.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции и десорбции молекул воды исследуемых образцов, полученные с использованием электровакуумных сорбционных весов [9]. Их дифференциальные водоудерживающие свойства и основные характеристики пористой структуры представлены в [10, 11], определенные на основе взаимонезависимых методов [8].

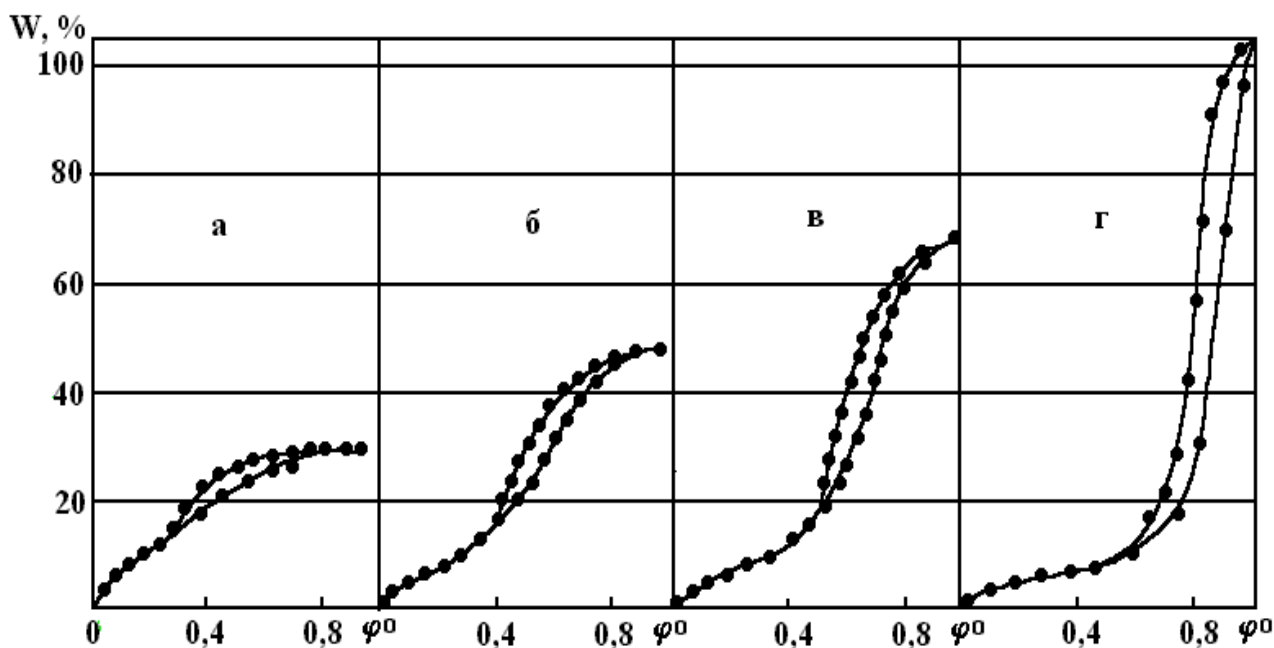


Рис. 1. Изотермы сорбции молекул водяного пара силикагелями: а – КСМ – 6п, б – КСМ – 5, в – КСС – 4, г – КСК – 2 при $T = 293$ К.

Электрофизические свойства увлажненных силикагелей изучались и ранее [7, 12]. Но все исследования были выполнены в радиочастотном диапазоне или на верхних значениях звуковых частот. Измерения на более низких частотах связаны со значительными трудностями в связи с явлениями поляризации электродов, электролиза и иными контактными процессами. В [13, 14] на низких частотах было открыто явление гигантской низкочастотной диэлектрической дисперсии при релаксации поляризации двойного электрического шара, вызванного тангенциальными потоками ионов диффузного слоя, то есть миграцией поверхностных ионов. Это явление характерно для дисперсных систем с большой емкостью ионного обмена и полимерных полиэлектролитов.

В данной работе ставилась цель получить статические значения ϵ при различных влагосодержаниях силикагелей. Зависимость ϵ (W) для них получена с помощью специальной приставки к электровакуумной установке [9]. Она представляет собой (рис. 2) цилиндрическую стеклянную трубку 1 диаметром $8 \cdot 10^{-2}$ м, нижняя часть которой припаяна к вакуумному гофру 5. К концу заостренного участка молибденовой пружины 3 с радиусом витка $3 \cdot 10^{-2}$ м, которая использовалась как электрод, крепилась гранула силикагеля 4 или эталонный образец (кварцевый шарик). Вторым электродом служила плоская пластинка 2 в форме круга диаметром $7 \cdot 10^{-2}$ м, который был размещен в нижней части приставки и соединялся с нижней стенкой вакуумного гофра с помощью стержня 8. Это давало возможность с помощью микрометрического винта 6 и микрометрической гайки 7 перемещать электрод 2 в приставке, не нарушая вакуума или заданного давления водяной пары в приставке при ее присоединении к вакуумным сорбционным весам. С другой стороны это позволяло сохранять одно и то же расстояние между электродами. За опусканием пружины и электрода 2 следили с помощью микрокатетометра КМ-6.

Гранула силикагеля находилась на одном и том же расстоянии от электрода 2, поскольку при удлинении пружины (вследствие увлажнения образца или действия электростатических сил притяжения между электродами 1 и 2) можно было на равнозначное расстояние перемещать электрод 2. Это давало возможность удерживать гранулу в положении с заданным значением напряженности электрического поля.

Величину ϵ гранулы того или иного силикагеля, который находился в равновесии с парами воды при данном значении относительного давления p/p_s и температуры, определяли методом относительных измерений. Сначала при различных p/p_s определяли растяжение пружины 3 с эталонным образцом. Это давало возможность измерять силу f_k притяжения между пружинной 3 и плоским электродом 2. Потом кварцевый шарик заменялся гранулой силикагеля и снова определялась сила притяжения f_c при одних и тех же значениях p/p_s . Диэлектрическую проницаемость ϵ определяли из отношения f_c/f_k .

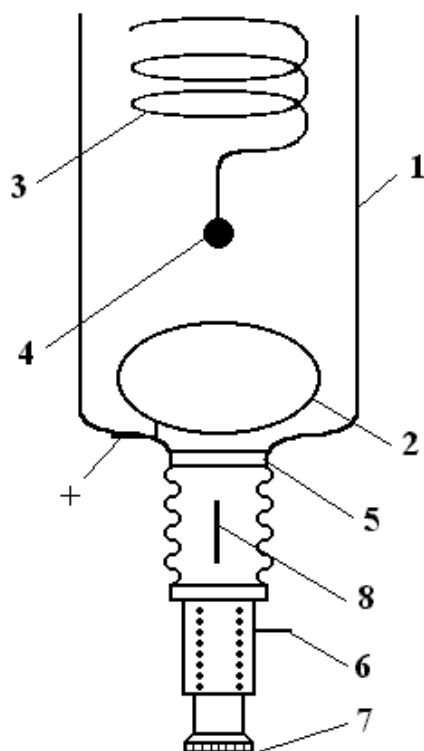


Рис. 2. Схема приставки.

Кривые зависимостей $\varepsilon(W)$, представленные на рис. 3, имеют немонотонный характер. Для всех образцов силикагелей в области влаги мономолекулярной адсорбции (на начальных участках кривых) наблюдается небольшое увеличение ε с повышением W . В области полимолекулярной адсорбции влаги наблюдается резкий подъем кривых $\varepsilon(W)$. С началом капиллярной конденсации снова наблюдается перегиб кривых $\varepsilon(W)$, с дальнейшим увеличением W следуют к максимальным значениям ε (для свободной воды) при завершении капиллярной конденсации.

Анализ кривых $\varepsilon(W)$ показывает, что характер их поведения четко определяется формами связи влаги. Незначительное увеличение ε в области влаги мономолекулярной адсорбции можно объяснить тем, что удерживаемые сильным электрическим полем адсорбционных центров молекулы дают небольшой вклад в поляризацию системы силикагель – адсорбированная влага под влиянием на несколько порядков меньшей напряженности внешнего электрического поля. Почти линейное возрастание значений ε с ростом W в области полимолекулярной адсорбции обусловлено тем, что с отдалением молекул воды от поверхности влияние электрического поля адсорбента падает, что приводит к резкому возрастанию роли внешнего электрического поля. В области капиллярной конденсации энергия связи влаги стремительно приближается к нулю и поэтому при дальнейшем увеличении влагосодержания наблюдается быстрый переход величин ε удерживаемой влаги к значениям ε для свободной воды.

Полученные зависимости ε образцов от степени заполнения сорбционного объема пор V_3/V_6 , где V_3 – заполненный и V_6 – начальный свободный от жидкости объемы пор (рис. 4), проявляют четкую зависимость диэлектрической проницаемости от характера пористой структуры силикагелей. Особенно резкое отличие в ходе зависимости $\varepsilon(V_3/V_6)$ наблюдается для самого широкопористого силикагеля КСК-2 и самого тонкопористого – КСМ-6п. Низкие значения ε для КСМ-6п при одинаковой степени заполнения обоих силикагелей обусловлены тем, что основную часть (до 45%) поглощенной влаги составляет мономолекулярно-адсорбированная вода с низкой диэлектрической проницаемостью. Наоборот, в КСК-2 основная часть влаги находится в капиллярах. Ее диэлектрическая проницаемость близка к объемной, что вызывает резкий подъем кривой $\varepsilon(V_3/V_6)$ уже при относительно малой степени заполнения. Кривые $\varepsilon(V_3/V_6)$ для двух других силикагелей с порами промежуточных размеров размещаются между кривыми для образцов с широкими микropорами и ультрапорами.

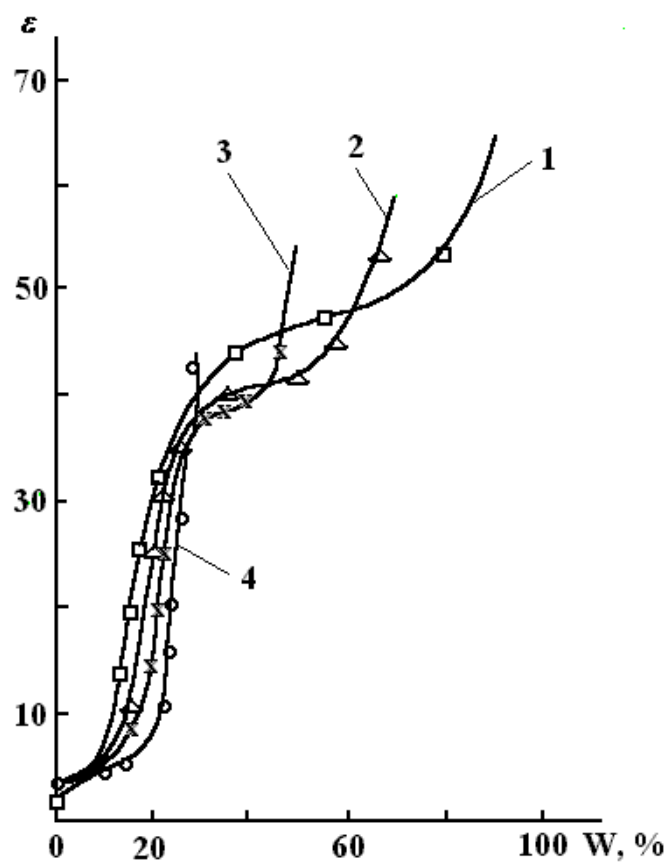


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ силикагелей от их влагосодержания W .
 1 – КСК-2; 2 – КСС-4; 3 – КСМ-5; 4 – КСМ-6п.

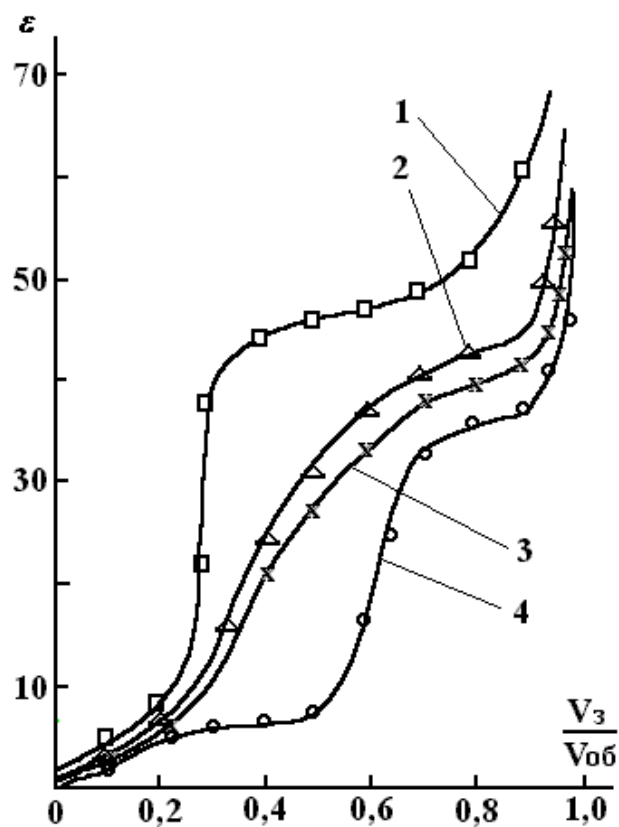


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ силикагелей от степени заполнения сорбционного объема пор $V_3/V_{об}$. 1 – КСК-2; 2 – КСС-4; 3 – КСМ-5; 4 – КСМ-6п.

Таким образом, статические диэлектрические свойства различных марок промышленных силикагелей как типичных представителей неорганических синтетических полимеров, в значительной мере определяются влагосодержанием силикагелей различных марок, формами связи влаги и их пористой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боечко Ф.Ф. Основы хімії полімерів. Київ, 1988.
2. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. В.Г.Линсена / Пер. с англ. З.З. Висоцкого. М., 1973.
3. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел // Сб. научн. трудов. М., 1958.
4. Давыдов В.Я., Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных и объемных гидроксильных групп кремнезема // Журнал физической химии. 1963. Т.37. №11. С. 2593–2596.
5. Киселев А.В., Лыгин В.И. Исследование физической адсорбции воды на силикагеле методом инфракрасной спектроскопии // Коллоидный журнал. 1960. Т. 22. №4. С. 403–410.
6. Теверовский А.А. Снижение под действием влаги электрофизических характеристик пресс-материалов, применяемых для герметизации полупроводниковых приборов // Пластические массы. 1990. № 11. С. 28–36.
7. Романовский И.А. Исследование электрических свойств влажных дисперсных тел в связи с различием форм связи влаги: Автореф. дис. канд. физ.- мат. наук. Киев, 1968.
8. Панченко М.С. Комплексное использование сорбционных и калориметрических исследований применительно к решению некоторых задач внутреннего массопереноса в дисперсных телах: Автореф. Дис. канд. физ.- мат. наук. Киев, 1969.
9. Панченко И.М. Вплив електричних полів на вологообмінні процеси в металонаповнених гнучко-ланцюгових полімерах: Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук. Рівне, 1998.
10. Панченко И.М., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосиевич О.С. Дослідження діелектричних властивостей силікагелів в умовах їх зволоження // Фізика конденсованих високомолекулярних систем: наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету. Вип.7. Рівне, 1999. С. 11–15.
11. Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосиевич А.С. и др. Интенсификация адсорбционно-десорбционных процессов силикагелей наложением электрических полей // Электронная обработка материалов. 1988. №2. С. 32–37.
12. Жилентов Н.В. Физика диэлектриков // Труды Второй всесоюзной конференции. М., 1960. С. 39–43.
13. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной электрический слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев, 1972.
14. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев, 1975.

Поступила 28.02.2000

Summary

It is shown, that industrial adsorbents – silicagelles KSK-2, KSS-4, KSM-5 and KSM-6P are typical synthetic inorganic polymers and simultaneously represent model capillary-porous solides. The experimental research of dielectric permeability of these polymeric solides in a constant electrical permeability of these polymeric solides in a de electrical field and in wide interval of a moisture content, including hygroscopic and damp condition is carried out. The outcomes are obtained with the help of original device added to classic sorption vacuum weight. It is shown, that the dependence ϵ on a moisture content of concrete silicagel at a constant temperature is determined by a porous structure of a sample, form of connection and condition of an absorbed moisture. The different magnitudes ϵ at characteristic moisture content silicagelles proceeding from probable mechanisms of polarization of an absorbed moisture and degree of filling of their porous space are explained.