

УДК 577.3:541.182.6:535.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ-ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЖИДКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В.А. Гольдаде^{1,2}, Е.А. Цветкова¹, И.В. Шаламов³

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель

³ООО «ВИНЭКС», Минск

SIMULATION OF POLARIZATION-DEPOLARIZATION PROCESSES IN LIQUID-DISPERSE SYSTEMS

V.A. Goldade^{1,2}, E.A. Tsvetkova¹, I.V. Shalamov³

¹F. Scorina Gomel State University

²V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of NAS of Belarus, Gomel

³Limited Company "VINEX", Minsk

Предложена физическая модель поляризационных процессов в жидкодисперсных системах, построенная на примере спиртового раствора поливинилбутирала и дисперсного феррита бария. Приведены экспериментальные и расчетные кинетические кривые поляризации и изотермической деполяризации для разных режимов поляризации (длительная поляризация при малых поляризующих токах, многократная кратковременная циклическая поляризация, кратковременная поляризация при больших токах). Модель деполяризации основана на релаксационных явлениях, обусловленных диффузионными процессами в поляризованных жидкодисперсных системах.

Ключевые слова: дисперсионная среда, поливинилбутираль, феррит бария, плотность тока, приэлектродный слой.

A physical model of polarization processes is proposed for liquid-disperse systems worked out on the example of solutions of butyral resin and dispersed barium ferrite. The experimental and theoretical curves of polarization and isothermal depolarization are given for different polarization parameters (long-term polarization under low polarization current, multiple short-term cyclic polarization, high-current short-term polarization). The depolarization model is based on the relaxation phenomena generated by diffusion processes in the polarized liquid-disperse systems.

Keywords: dispersion medium, current density, polarization, depolarization, near-electrode layer, voltage.

Введение

Многокомпонентные жидкодисперсные системы (ЖДС), или коллоидные системы, широко распространены в природной среде и используются в медицине, промышленности и других областях человеческой жизнедеятельности [1]. Это полимерные гели, используемые для создания материалов с комплексом регулируемых свойств в медицинской технике, электронике и приборостроении; это природные воды, используемые в различных технологических процессах или подлежащие очистке и фильтрации; это буровые и тампонажные растворы, применяемые в бурении нефтяных и газовых скважин; наконец, это биологические жидкости организма человека – кровь и сыворотка крови, спинномозговая и синовиальная жидкости, моча и слюна, по изменению структуры и свойств которых можно судить о состоянии здоровья человека. Исследование ЖДС позволяет моделировать механизмы целевой доставки лекарств, лечебного действия лекарственных средств, а также дает новые данные для разработки матриц, на которых выращивают биоткани.

При исследовании многокомпонентных ЖДС широко распространение получили методы

контроля структуры и состава коллоидных систем по их электрофизическим характеристикам [2]–[6], что объясняется богатыми возможностями методологии автоматизированного сбора и компьютеризированного анализа информации. К основным факторам, определяющим поведение ЖДС при электрофизических измерениях, относятся: размер и концентрация частиц, концентрация электролитов, диэлектрическая проницаемость, заряд и потенциал поверхности частиц, время релаксации заряда.

Путем анализа кинетических зависимостей тока деполяризации были установлены закономерности изменения структуры гелей поливинилового спирта, наполненных желатином, папаином и Na-КМЦ (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы) [7]–[10], и растворов поливинилбутирала (ПВБ) [11], что позволило оптимизировать составы ЖДС по критерию их структурной устойчивости. Установлено, что фактор устойчивости связан с существованием двойного электрического слоя на частицах [12]–[13] и определяется добавочной электростатической составляющей расклинивающего давления и энтропийной составляющей физико-химического взаимодействия компонентов систем. Таким образом,

о структурной устойчивости гелеобразных систем можно судить по анализу поляризационных процессов, протекающих в ЖДС при пропускании через них тока.

При изучении ЖДС на основе поливинилового спирта или спиртового раствора ПВБ, наполненных ферромагнетиками, установлено, что поляризационные свойства системы определяются состоянием магнетика (намагничен или не намагничен), характером формирования объемного заряда вблизи электродов и величиной тока поляризации. С увеличением тока поляризации происходит резкое «истощение» раствора (уменьшение концентрации частиц наполнителя в объеме), и наблюдается веерообразное расхождение кривых деполяризации при повторных измерениях [14]–[15]. Физическое моделирование поляризационных процессов в ЖДС может расширить представления о механизмах поляризации в таких системах.

Целью работы является моделирование процессов поляризации-деполяризации на примере жидкодисперсной малопротяженной системы «спиртовой раствор поливинилбутираля – феррит бария» (ПВБ-ФБ).

1 Материалы и методы исследования

Предметом исследования служила модельная система ПВБ-ФБ. Выбор ПВБ обусловлен его хорошей растворимостью в спиртах и чувствительностью к электромагнитным полям. Использовали ПВБ марки ПШ-1 с молекулярной массой (30–200) тыс. (ГОСТ 9439), спирт этиловый (ГОСТ 18300) и намагниченный порошок ФБ ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой и размером частиц 1–4 мкм (ТУ 6-09-591-81). Намагниченный ФБ обычно диспергирован в растворе в виде агломератов из 5–6 частиц. Концентрация раствора ПВБ в спирте была неизменной и составляла 7 мас. %. Концентрация феррита бария в ЖДС составляла 10 мас. %.

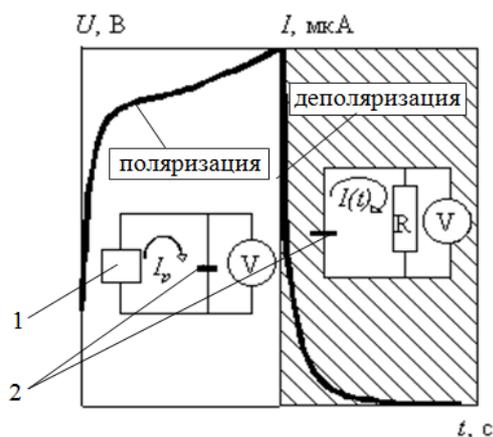


Рисунок 1.1 – Схема измерения поляризационных процессов в жидкодисперсных системах: 1 – источник тока; 2 – измерительная ячейка

Эксперименты проводили с помощью программно-аппаратного комплекса – анализатора дисперсных систем [16]. Для исследования использовали метод изотермической деполяризации (ИТД), основанный на релаксации заряда в поляризованном диэлектрике. ИТД является одним из методов комплексных электрофизических исследований для контроля ЖДС [4].

Исследуемую систему помещали в измерительную ячейку и пропускали ток поляризации I_p (диапазон токов от 100 до 1000 мкА), который поддерживали неизменным в течение каждого эксперимента посредством обратной связи. Регистрировали изменение во времени напряжения $U(t)$ на ячейке (рисунок 1.1, левая часть), которое является величиной переменной и характеризует поляризацию системы. Изотермическую деполяризацию проводили в той же ячейке, измеряя ток деполяризации $I(t)$ (рисунок 1.1, правая часть). В ряде случаев осуществляли повторные (многократные) измерения зависимостей $U(t)$ через определенные равные промежутки времени τ (циклическая поляризация-деполяризация).

2 Экспериментальные результаты

В процессе поляризации ЖДС наблюдается рост напряжения на ячейке при постоянном токе поляризации для любых значений I_p (рисунок 2.1, а). Характер кинетических кривых поляризации ЖДС отличается от аналогичных поляризационных зависимостей для ненаполненных растворов ПВБ [6] участком интенсивного роста напряжения, ограниченным во времени. Характерно, что площади под отрезками кривых, характеризующих эти участки, примерно равны для разных токов поляризации. Это свидетельствует о том, что реально в переносе заряда участвует одинаковое количество носителей, а рост напряжения на ячейке обусловлен концентрационной поляризацией, связанной с выходом частиц из объема ЖДС и локализацией объемного заряда в тонком приэлектродном слое.

Завершение участка интенсивного роста напряжения свидетельствует о полном «истощении» раствора и формировании приэлектродного зарядового слоя. Длительность этого процесса (в зависимости от величины тока поляризации) составляет от нескольких десятков до нескольких сотен секунд (рисунок 2.1, а).

Последующая деполяризация характеризуется экстремальными зависимостями тока от времени (рисунок 2.1, б), причем с увеличением тока поляризации максимум на кривой деполяризации смещается в область меньших времен.

Состояние «истощения» раствора может быть достигнуто как в результате многократных кратковременных циклов «поляризация-деполяризация» при малых токах поляризации (рисунок 2.2, а, б), так и почти сразу же при больших токах поляризации $I_p = 1000$ мкА (рисунок 2.2, в).

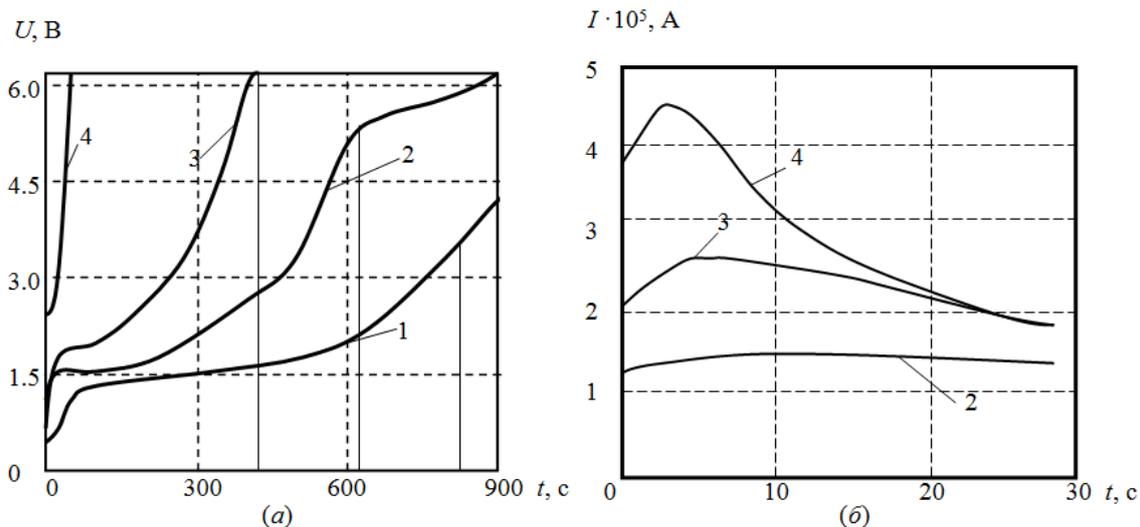


Рисунок 2.1 – Кинетические кривые процессов поляризации (а) и деполяризации (б) в системе «раствор ПВБ – ФБ» при разных токах поляризации (мкА): 1 – 100; 2 – 120; 3 – 200; 4 – 300. Шаг измерения 200 мс

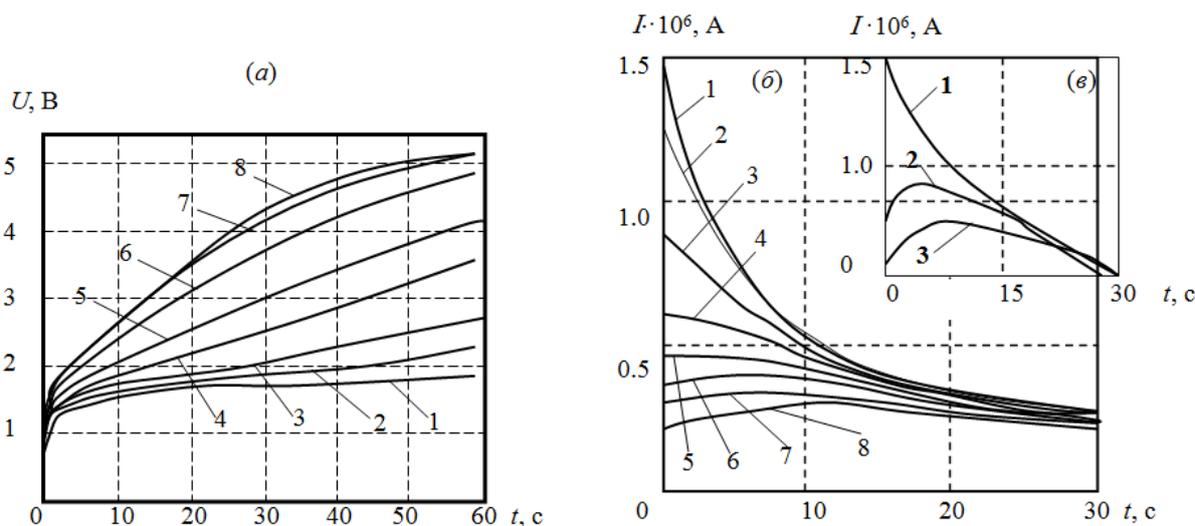


Рисунок 2.2 – Кинетика кратковременной циклической поляризации (а) и деполяризации (б, в) системы «раствор ПВБ – ФБ» при токах поляризации (мкА): а и б – 120, в – 1000. Номера на кривых соответствуют номеру цикла

Рисунок 2.2, (б) иллюстрирует процесс предельного «истощения» системы, достигнутого при многократных повторных измерениях через короткие ($\tau = 180$ с) промежутки времени. Однако такое же состояние системы наблюдается и после длительного непрерывного воздействия тока поляризации, например, в течение 900 с. Сравнивая состояние системы после различных режимов поляризации, можно отметить следующее: кривая 3 на рисунке 2.2, (в) (результат кратковременной поляризации при больших I_p) соответствует конечному измерению при малых токах поляризации (случай многократных кратковременных циклов, кривая 8 на рисунке 2.2, б) и идентична кривой 2 на рисунке 2.1, (б), отражающей

поляризационный процесс в системе, подвергнутой длительной поляризации при малом значении I_p . Таким образом, очевидно полное сходство кривых деполяризации, характеризующих конечное состояние системы, т. е. «истощение» раствора. Незначительные отклонения в абсолютных значениях токов деполяризации возникают в результате естественной разницы независимых проб, что влияет на погрешность эксперимента.

3 Теоретическая модель

3.1 Процесс поляризации ЖДС

Поскольку ток в ячейке поддерживается постоянным, проводимость ЖДС снижается за счет носителей заряда, которые локализируются в

приэлектродных областях измерительной ячейки и перестают участвовать в переносе зарядов. Экспериментально установленное линейное изменение проводимости во времени [15] свидетельствует о том, что изменение количества носителей в объеме подчиняется выражению:

$$N(t) = N_0 - at, \quad (3.1)$$

где N_0 – начальное количество носителей заряда в ячейке, a – некоторый коэффициент.

В силу линейности зависимости проводимости от времени, количество носителей заряда в ячейке, выходящих из процесса проводимости в единицу времени, есть величина постоянная:

$$\Delta N = I / q = const, \quad (3.2)$$

где q – эффективный (средний) заряд частицы.

Тогда количество частиц, участвующих в проводимости, в момент времени t равно:

$$N(t) = N_0 - \Delta N t = N_0 - I t / q. \quad (3.3)$$

В работе [15] отмечалось, что «эффект веера» (рисунок 2.2, а) начинает проявляться при значениях поляризующего тока $I > I_{кр}$ (где $I_{кр} = 100 \div 120$ мкА), которому соответствует критическая напряженность $E_{кр}$ электрического поля в ячейке. Тогда действующее (эффективное) значение напряженности поля в ячейке можно представить как

$$E_{эфф} = E - E_{кр}, \quad (3.4)$$

где E – напряженность внешнего электрического поля.

Увеличение сопротивления образца при постоянном токе означает уменьшение числа носителей заряда, способных перемещаться в его объеме под влиянием внешнего электрического поля. Принимая формулу коллоидной частицы шарообразной, величину тока в ячейке в первом приближении можно определить по формуле [17]:

$$I(t) = qN(t)v(t) = q^2 N(t)E(t) / (6\pi\eta r) = q^2 N(t)U(t) / (6\pi\eta r d), \quad (3.5)$$

где q и r – заряд и условный (эффективный) радиус частицы, $N(t)$ – число носителей заряда в пробе в момент времени t , η – вязкость среды, $E(t)$ – средняя напряженность электрического поля, d – расстояние между электродами, $v(t)$ – скорость движения частиц, $U = E / d$ – напряжение между электродами.

Исходя из уравнений (3.3)–(3.5), получим для тока уравнение в неявном виде:

$$I(t) = \frac{Sq^2 N(E - E_{кр})}{6\pi\eta r} = \frac{\beta q^2}{d} \left(N_0 - \frac{I(t)t}{q} \right) (U - U_{кр}), \quad (3.6)$$

где S – площадь электрода, $U_{кр}$ – напряжение, соответствующее критической напряженности поля, $\beta = \frac{S}{6\pi\eta r}$ – коэффициент, постоянный для данной ячейки и исследуемой пробы.

При $E < E_{кр}$ частица ФБ остается неподвижной, ток в системе обусловлен наличием всегда присутствующих ионов электролитов (диссоциированные молекулы полимера и различные примеси), и по мере накапливающегося «истощения» раствора медленно повышается его сопротивление. При достижении напряженности поля значения $E_{кр}$ частицы наполнителя приходят в движение. При этом ток поляризации можно представить как сумму двух составляющих: 1) квазипостоянной примесной и 2) связанной с движением частиц наполнителя в растворе:

$$I(t) = \begin{cases} I_0, & \text{при } E < E_{кр}; \\ I_0 + I_1, & \text{при } E \geq E_{кр}; \end{cases} \quad (3.7)$$

где I_0 – «примесный» ток, I_1 – ток, создаваемый дисперсной фазой.

Эксперимент показал [15], что величина I_0 в случае раствора ПВБ без наполнителя тоже меняется во времени (хотя и слабо), то есть ее также следует считать переменной величиной (но для нее отсутствует $E_{кр}$). Выражение (3.6) с учетом (3.7) для случая $E \geq E_{кр}$ можно представить в следующем виде:

$$I(t) = \frac{\beta_1 q_1^2}{d} \left(N_{01} - \frac{I(t)t}{q_1} \right) U + \frac{\beta_2 q_2^2}{d} \left(N_{02} - \frac{I(t)t}{q_2} \right) (U - U_{кр}), \quad (3.8)$$

где индексы «1» и «2» относятся к двум видам физических носителей зарядов: «1» – к раствору ПВБ, «2» – к частицам ФБ.

Полученное выражение (3.8) моделирует процесс протекания тока в ячейке при поляризации ЖДС с учетом слабой проводимости раствора ПВБ и при наличии макроскопических частиц наполнителя (ФБ), способных перемещаться в растворе и создавать экранирующий слой в приэлектродных областях.

Для получения зависимости $U = f(I, t)$, которая является рабочим выражением, позволяющим численно смоделировать кинетику поляризации ЖДС, необходимо оценить значения коэффициентов β и их произведений $\frac{\beta q^2}{d} N_0$, $\frac{\beta q}{d}$ и qN_0 , входящих в формулу (3.8). При значениях $U < U_{кр}$ второе слагаемое в выражении (3.8) в соответствии с (3.7) обращается в нуль. Тогда

$$U(t) = \frac{I(t)}{\frac{\beta_1 q_1^2}{d} \left(N_{01} - \frac{I(t) \cdot t}{q_1} \right)}. \quad (3.9)$$

Для расчета коэффициентов использовали значения экспериментальных параметров процесса поляризации, приведенные в таблице 3.1.

Все коэффициенты с индексом «1» (для раствора ПВБ без наполнителя) рассчитывали по формуле (3.9). После подстановки полученных

значений коэффициентов в формулу (3.8) и учитывая экспериментальное значение критического напряжения $U_{кр} = 1.4$ В, получаем значения коэффициентов с индексом «2» (для ферритонаполненной ЖДС). В таблице 3.2 приведены значения указанных коэффициентов.

Таблица 3.1 – Параметры режима поляризации

Ток поляризации I , мкА	Время поляризации t , с	Напряжение на ячейке U , В
<i>Раствор ПВБ</i>		
100	0	1.294
100	90	1.361
<i>Раствор ПВБ + 10 % ФБ</i>		
100	900	4.604
200	400	6.420

Таблица 3.2 – Рассчитанные значения коэффициентов

$\frac{\beta q^2}{d} N_0 \cdot 10^5, \frac{A}{B}$	$\frac{\beta q}{d} \cdot 10^4, (В \cdot с)^{-1}$	qN_0 , Кл
<i>Раствор ПВБ</i>		
7.72	4.22	0.183
<i>Раствор ПВБ + ФБ</i>		
5.97	9.42	0.063

Подставив рассчитанные значения коэффициентов в формулу (3.8), после несложных преобразований получаем зависимость $U = f(I, t)$ для различных режимов поляризации:

$$U(t) = \begin{cases} \frac{10^4 I}{0.772 - 4.22 I t}, & \text{при } U < U_{кр}; \\ \frac{10^4 I + (0.84 - 13.19 I t)}{1.37 - 13.64 I t}, & \text{при } U \geq U_{кр}. \end{cases} \quad (3.10)$$

Здесь ток I – в амперах, а время t – в секундах.

На рисунке 3.1 представлены результаты расчета кинетических кривых поляризации по формуле (3.10). Видно, что расчетные кривые достаточно хорошо совпадают с экспериментальными (рисунок 2.1, а) за исключением начального участка, характеризующего проводимость дисперсионной среды (раствора ПВБ), которая не учитывалась в данной модели. Следовательно, имея известные характеристики дисперсионной среды (вязкость раствора) и наполнителя (размер и концентрация частиц) можно заранее, до приготовления ЖДС, оценить ход и основные параметры кинетических кривых процесса поляризации.

Рассмотрим качественно эффект появления «веера» при последовательных циклах «поляризация-деполяризация» через равные промежутки времени τ (интервал между измерениями). В процессе поляризации ячейки объемный заряд формируется в узких приэлектродных областях. В каждом цикле после отключения внешнего

поляризующего напряжения образец представляет собой неравновесную систему с избыточными концентрациями носителей зарядов в приэлектродных областях. При изотермической выдержке происходит рассеяние зарядов вследствие диффузионных процессов, и образец деполяризуется. Оставляя вне рассмотрения диссипативные процессы, установим влияние изотермической выдержки на характер процесса «поляризация-деполяризация».

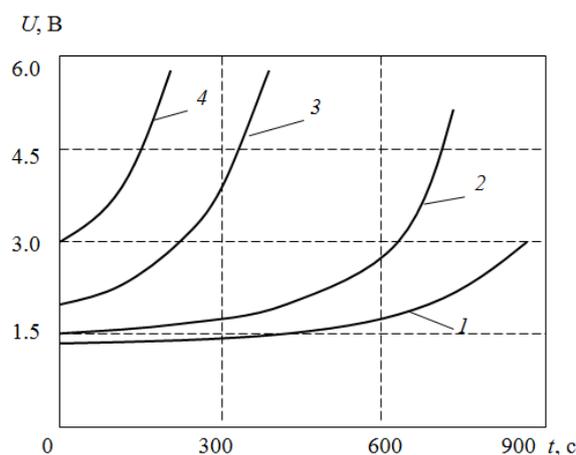


Рисунок 3.1 – Расчетные кинетические кривые процесса поляризации в системе «раствор ПВБ–ФБ»; токи поляризации I_p (мкА): 1 – 100; 2 – 120; 3 – 200; 4 – 300

По истечении времени t на электроде накопится It/q частиц. Считаем, что за пределами слоя толщины δ заряды отсутствуют ($\delta \approx 10^{-6}$ м) [18]. Концентрация частиц будет равна

$$c(t) = \frac{It}{qS\delta}, \quad (3.11)$$

где S – площадь электрода.

Учитывая, что количество вещества в слое, отнесенное к единице площади,

$$c(t) \cdot \delta S = It/q = const,$$

то изменение концентрации частиц за время τ в процессе изотермической выдержки можно описать известной формулой [19, с. 431]:

$$c(x, \tau) = \frac{I\tau}{q\sqrt{\pi D\tau}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}, \quad (3.12)$$

где $D = kT / (6\pi\eta r)$ – коэффициент диффузии частиц.

В системе присутствуют частицы с двумя характерными размерами: $\sim 10^{-8}$ м (молекулы ПВБ) и $\sim 0,5 \cdot 10^{-7}$ м (ФБ). В спиртовом растворе ПВБ ($\eta \approx 1$ Па·с) для молекул ПВБ $D \approx 2 \cdot 10^{-13}$ м²/с, для частиц ФБ $D \approx 4,3 \cdot 10^{-16}$ м²/с. Для двух последовательных интервалов времени τ_1 и τ_2 соотношение концентрации будет следующим:

$$\frac{c(\tau_1)}{c(\tau_2)} = \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} \cdot e^{-\frac{\delta^2}{4D} \frac{\Delta\tau}{\tau_1\tau_2}}. \quad (3.13)$$

Тогда, подставляя значения указанных величин в (3.13) и принимая $\tau_1 = 1$ с, $\tau_2 = 180$ с, получаем отношение $\alpha = c(\tau_1) / c(\tau_2)$, которое определяет, во сколько раз снизится концентрация частиц в приэлектродном слое после изотермической выдержки ячейки в течение 180 с. Концентрация частиц в приэлектродном слое в разные моменты времени определяет количество частиц, участвующих в проводимости:

$$\frac{c(\tau_1)}{c(\tau_2)} = \frac{N_2}{N_1} = \alpha. \quad (3.14)$$

Так, для частиц ПВБ в растворе $\alpha = 4,29$, а для частиц ФБ $\alpha = 0,6$.

Поскольку время поляризации в каждом цикле одно и то же, величина дискретного изменения концентрации носителей в объеме ячейки неизменна, т. е. $jt / q = const$. Часть локализованных у электрода частиц после первого цикла поляризации возвращается в результате диффузии в раствор, и к концу изотермической выдержки в течение времени τ выражение для количества частиц в ячейке с учетом (3.13) и (3.14) будет иметь вид (второй цикл):

$$N_{02} = N_{01} - \frac{It}{q} + (1-\alpha) \frac{It}{q} = N_{01} - \alpha \frac{It}{q}. \quad (3.15)$$

Соответственно, третий цикл даст величину

$$N_{03} = N_{01} - 2\alpha \frac{It}{q}, \text{ а для } k\text{-го цикла получим ре-}$$

зультирующее значение $N_{0k} = N_{01} - (k-1) \cdot \alpha \frac{It}{q}$.

Учет этого явления позволяет уточнить расчетную формулу (3.10) для случая $U \geq U_{кр}$:

$$U(t) = \frac{I \cdot 10^4 + [0,84 - (13,19 + \alpha(k-1)) \cdot It]}{1,37 - [13,64 + \alpha(k-1)] \cdot It}. \quad (3.16)$$

Расчет по формуле (3.16) дает совокупность веерообразных кривых (рисунок 3.2), соответствующих наблюдаемым в эксперименте поляризационным кривым, повторно измеренным через равные промежутки времени (рисунок 2.2, а).

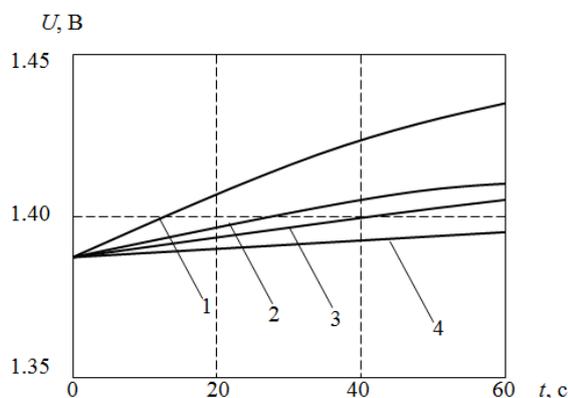


Рисунок 3.2 – Расчетные кинетические кривые процесса поляризации в системе «ПВБ-ФБ» для тока поляризации 110 мкА. Номера кривых соответствуют номеру цикла (измерения через 180 с)

3.2 Процесс изотермической деполяризации ЖДС

Теперь рассмотрим физическую модель процесса изотермической деполяризации ЖДС. Экспериментально обнаруженное явление экстремального поведения тока деполяризации во времени свидетельствует о том, что в системе присутствуют носители заряда разного знака, создающие в процессе поляризации различные по размеру и заряду приэлектродные заряженные области. Плотность тока деполяризации в такой системе, в соответствии с [20, с. 26], можно описать выражением:

$$j = j^+ - j^- = \frac{q_+ n_0^+ x_0^+}{2d} \cdot \frac{dx^+}{dt} - \frac{q_- n_0^- x_0^-}{2d} \cdot \frac{dx^-}{dt}, \quad (3.17)$$

где надстрочные индексы (+) и (-) относятся к величинам, характеризующим, соответственно, положительно и отрицательно заряженные приэлектродные области; x_0 – толщина приэлектродного слоя, в котором локализован поляризационный заряд; $n_0^{(\pm)}$ – его начальная концентрация; $\frac{dx}{dt}$ – средняя скорость перемещения зарядов.

Следует отметить, что формула (3.17) справедлива для случая, когда $\frac{x_0}{2d} \ll 1$, т. е. приэлек-

тродные области зарядов не перекрываются, что соответствует случаю малопроводящих ЖДС.

С физической точки зрения плотность тока j определяется суммой противоположно направленных токов. В результате процесса деполяризации, когда скорости «рассасывания» зарядов

близки между собой $\left(\left| \frac{dx^+}{dt} \right| = \left| \frac{dx^-}{dt} \right| \right)$, то с учетом

величин коэффициентов диффузии носителей зарядов, зависимость тока деполяризации от времени приобретает экстремальный характер. Для рассматриваемого нами случая «рассасывания» заряда ограничимся механизмом диффузии, являющимся основным лимитирующим фактором в малопроводящих системах.

При деполяризации происходит перемещение границы приэлектродного слоя от электрода внутрь объема ячейки. В этом случае концентрацию частиц на расстоянии x от электрода в момент времени t можно определить по следующей формуле [19, с. 431]:

$$n^\pm(x, t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (3.18)$$

Каждое приэлектродное зарядовое облако действует на другое (до их соприкосновения) как единое целое с эффективным зарядом, помещенным в центре масс облака. Таким образом, можно заменить поляризованный объем вещества в ячейке электрическим квазидиполем с зарядами на концах, равными общему заряду каждой приэлектродной области, причем заряды не равны

по абсолютной величине, поскольку реакции на электродах несимметричны.

Координаты центра масс определяем из выражения:

$$x' = \frac{1}{n_0} \int_0^x x \cdot n^\pm(x, t) dx, \quad (3.19)$$

или с учетом (3.18) и последующих преобразований:

$$x' = \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} \left(1 - e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right). \quad (3.20)$$

Дифференцируя x' по времени и произведя некоторые преобразования, получим скорость перемещения центра масс

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} \left(1 - e^{-\frac{3x^2}{4Dt}} \right), \quad (3.21)$$

которую можно приравнять к средним скоростям перемещения зарядов $\frac{dx^+}{dt}$ и $\frac{dx^-}{dt}$, входящих в (3.17). Тогда выражение (3.17) примет вид:

$$j = a \frac{dx^+}{dt} - b \frac{dx^-}{dt} = \frac{a}{2t} \sqrt{\frac{4D_1t}{\pi}} \left(1 - e^{-\frac{3x^2}{4D_1t}} \right) - \frac{b}{2t} \sqrt{\frac{4D_2t}{\pi}} \left(1 - e^{-\frac{3x^2}{4D_2t}} \right), \quad (3.22)$$

где $a = \frac{q_+ n_0^+ x_0^+}{2d}$, $b = \frac{q_- n_0^- x_0^-}{2d}$; D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии положительно и отрицательно заряженных частиц, соответственно.

Оценку величины коэффициентов диффузии можно осуществить по формуле Эйнштейна [19, с. 433]: $\sqrt{\Delta^2} = \sqrt{2D\tau}$, где Δ – среднее смещение частицы за время τ . Принимая Δ равным расстоянию между электродами ($d = 5$ мм), а время перемещения частицы $\tau \approx 30$ с, получим значение коэффициента диффузии для ПВБ в растворе $D_1 \approx 10^{-5}$ м²/с. Исходя из физических соображений, можно предположить, что для ферритовых частиц коэффициент диффузии меньше как минимум на 2–3 порядка, поэтому принимаем $D_2 \approx 10^{-8}$ м²/с.

Численные значения коэффициентов a и b в уравнении (3.22) получаем, подставляя значения qN_0 из таблицы 3.2 и учитывая, что область локализации для ПВБ имеет толщину около 10^{-5} м. Получим значения коэффициентов $a = 4 \cdot 10^{-7}$ Кл/м³ и $b = 0.85 \cdot 10^{-7}$ Кл/м³. Следует отметить, что коэффициент b меняется дискретно при последовательных циклических измерениях, достигая предельного значения, соответствующего параметрам в таблице 3.2.

Принимая $x = 0,5 d$ (условие соприкосновения диффундирующих приэлектродных слоев) и подставляя значения всех рассчитанных коэффициентов в формулу (3.22), можно построить кинетические кривые деполяризации (рисунок 3.3).

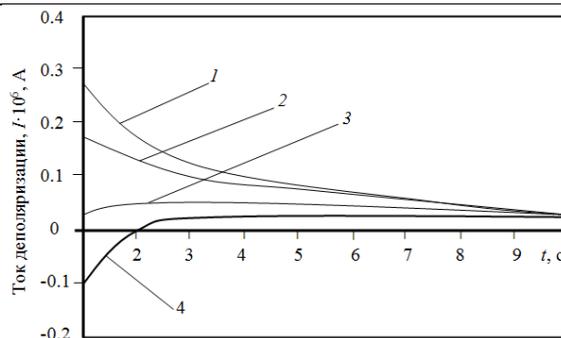


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые процесса циклической деполяризации в системе «раствор ПВБ – ФБ», рассчитанные для тока поляризации $I_p = 100$ мкА. Номера кривых соответствуют номеру цикла

Характер расчетных зависимостей процесса деполяризации соответствует виду экспериментальных кривых (рисунок 2.2, б). Начальные значения рассчитанных токов деполяризации имеют порядок 10^{-7} А, реально наблюдаемые в эксперименте величины составляют $(0,3–1,5) \cdot 10^{-6}$ А. Учитывая принятые допущения, согласие вполне удовлетворительное.

Заключение

Представленная модель имеет феноменологический характер и может служить для понимания общих закономерностей процессов поляризации–деполяризации жидкодисперсных систем и планирования экспериментов.

Несмотря на ряд допущений, которые были сделаны при построении настоящей модели (пренебрежение градиентом проводимости в приэлектродных областях, электрохимическими процессами на поверхности электродов, ориентационными эффектами), она позволяет оценить характер и предвидеть вид кинетических зависимостей процесса поляризации–деполяризации ЖДС. Для упрощения расчетов мы предположили соответствие соотношений коэффициентов диффузии и размеров диффундирующих частиц.

Для процесса поляризации проведено ограниченное количество измерений и получено выражение, представляющее собой многофакторную зависимость (уравнение (3.8)). Это уравнение отражает собой феноменологическую модель, полученную из определенных теоретических представлений, а коэффициенты имеют обоснованный физический смысл. Аналогичные рассуждения можно привести по отношению к выражению (3.16). Отметим, что расчётные значения на рисунке 3.1 соответствуют экспериментально полученным значениям (рисунок 2.1, а), а рисунок 3.2 отражает зависимости, сходные с приведенными на рисунке 2.1, (б).

Предложенная феноменологическая модель процессов поляризации–деполяризации может

служить научным обоснованием расчетов критической концентрации структурообразующих компонентов и методов повышения стабильности поляризуемых гелевых систем. Развитие модели с учетом размеров и электрических свойств предполагаемых компонентов коллоидной системы позволит, например, создать средства целевой доставки лекарственных препаратов в заданную область организма, высвобождая лекарство путем деполяризации коллоидной структуры; или рассчитать допустимые концентрации целевых компонентов в буровых растворах, применяемых в бурении нефтяных и газовых скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dhirendra, K.* Solid dispersions: a Review / K. Dhirendra, S. Lewis, K. Atin // Pak. J. Pharm. Sci. – 2009. – Vol. 22, № 2. – P. 234–246.
2. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena* / F.V. Delgado, F. Gonzales-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema // J. of Colloid and Interface Science. – 2007. – Vol. 309. – P. 194–224.
3. *Сорока, И.Ф.* Электрофизиологическое исследование сыворотки крови больных ревматическими заболеваниями в сочетании с инфицированием вируса гепатита С / И.Ф. Сорока // Российский гастроэнтерологический журнал. – 1998. – № 4. – С. 22.
4. *Исследование электрофизических свойств жидкодисперсных систем методом изотермической деполяризации* / И.В. Шаламов, И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде // Материаловедение. – 2003, № 3. – С. 26–30.
5. *Электрофизический метод контроля жидкодисперсных систем* / И.В. Шаламов, Л.С. Пинчук, И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2001. – Т. 6, № 2. – С. 22–26.
6. *Шаламов, И.В.* Применение кондуктометрического метода при изучении структуры полимерных растворов / И.В. Шаламов, В.А. Гольдаде, Е.А. Цветкова // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 94–101.
7. *Поляризационные характеристики наполненных гелей на основе поливинилового спирта* / И.Ю. Ухарцева, И.В. Шаламов, Е.А. Цветкова, Л.С. Пинчук // Пластические массы. – 1998. – № 6. – С. 40–42.
8. *Ухарцева, И.Ю.* Свойства наполненных гелей на основе ПВС / И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова // Полимерные композиты' 98: Сборник трудов между. науч.-технич. конф., Гомель, 29–30 сентября 1998 г. / ИММС НАНБ. – Гомель, 1998. – С. 195–198.
9. *Tsvetkova, E.* Electrophysical properties of gel systems based on high-molecular compounds / E. Tsvetkova, I. Ukhartseva // Acta of Bioengineering and Biomechanics. – 2002. – Vol. 4, Suppl. 1. – P. 703–704.
10. *Поляризационные характеристики наполненных гелей на основе поливинилового спирта* / И.Ю. Ухарцева, И.В. Шаламов, Е.А. Цветкова, Л.С. Пинчук, И.Н. Полосина // Пластические массы. – 1998. – № 6. – С. 40–42.
11. *Феноменологическая модель процесса поляризации слабопроводящих жидкодисперсных систем* / В.А. Гольдаде, И.В. Шаламов, Е.А. Цветкова, И.Ю. Ухарцева, Е.А. Сементовская // Между. научно-технич. конф. «Поликом – 2003». – 22–24 июня 2003 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2003. – С. 102–103.
12. *Lyklema, J.* Structure of solid/liquid interface and the electrical double layer / J. Lyklema // Solid-Liquid Dispersions; In Th. F. Tadros, Ed. – Academic Press, London, 1987. – P. 63–90.
13. *Ch.-F. Lin.* Adsorption mechanisms of ion colloidal systems / Ch.-F. Lin, Sh.-L. Lo, Ch.-H. Wu // Encyclopedia of Surface and Colloid Science; In: P. Somasundaran, Ed. NW: Taylor & Francis. – 2006. – Vol. 1. – P. 332–410.
14. *Свойства ферритонаполненных систем на основе ВМС. 1. Исследование электрофизических свойств ферритонаполненных гелей на основе поливинилового спирта* / И.Ю. Ухарцева, И.В. Шаламов, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде // Пластические массы. – 2000. – № 7. – С. 5–8.
15. *Свойства ферритонаполненных систем на основе ВМС. 2. Кинетика поляризации мало-проводящих ферритонаполненных жидкодисперсных систем на основе спиртового раствора ПВБ* / Е.А. Цветкова, И.В. Шаламов, И.Ю. Ухарцева, Е.А. Сементовская, В.А. Гольдаде // Пластические массы. – 2001. – № 11. – С. 27–29.
16. *Программно-аппаратный комплекс АИР-1 для контроля жидкодисперсных систем* / И.В. Шаламов, И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 6. – С. 143–144.
17. *Фоменко, Е.Б.* Приповерхностный объемный заряд и электропроводность в жидких углеводородах / Е.Б. Фоменко, Э.К. Жолковский, Ю.Ф. Дейнега // Коллоидный журнал. – 1986. – Т. 48, вып. 2. – С. 377–380.
18. *Мицук, Н.А.* Объемный заряд проводящей частицы в режиме запердельного тока / Н.А. Мицук, С.С. Духин // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52, № 3. – С. 497–501.
19. *Сирота, Н.Н.* Термодинамика и статистическая физика / Н.Н. Сирота. – Минск: Высшая школа, 1969. – 470 с.
20. *Гороховатский, Ю.А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. – М.: Наука: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991. – 248 с.

Поступила в редакцию 24.09.15.