

СОРБЦИОННЫЙ ГИСТЕРЕЗИС В ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

И.П. КОРНЮХИН, Л.И. ЖМАКИН, И.В. КОЗЫРЕВ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

В ряде технологических процессов, связанных с термообработкой текстильных материалов, материал (ткань) последовательно проходит зоны, где влагосодержание окружающего воздуха (рабочей среды) сначала возрастает, а затем уменьшается. Такие процессы сопровождаются явлениями гистерезиса, так что равновесные значения влагосодержаний в процессах, сопровождающихся увеличением и уменьшением влагосодержания воздуха, не совпадают. Необходимость расчета изменения влагосодержания тканей в процессах такого типа требует разработки метода, который позволит предсказывать равновесные значения влагосодержания материала с учетом гистерезиса.

Явление гистерезиса достаточно детально исследовалось в работе [1]. К сожалению, из-за недостатков принятого в этой работе экспериментального метода, обусловленных влиянием на результаты ко-

нечного объема измерительной ячейки, полученные результаты могут рассматриваться лишь как качественные. Однако на основании результатов этой и некоторых других работ, например [2], можно сделать выводы о закономерностях гистерезисных явлений, на которых и базируется данная работа.

Существуют две крайних, предельных изотермы сорбции и десорбции. Предельную изотерму сорбции можно экспериментально получить, взяв в качестве исходного состояния материала образец с практически нулевым влагосодержанием и увеличивая в последовательных опытах по достижению равновесного состояния величину относительной влажности воздуха над исследуемым образцом. Предельную изотерму десорбции получают так: берут в исходном состоянии образец, полностью смоченный жидкостью (водой).

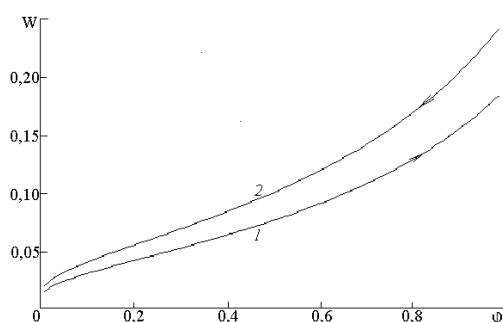


Рис. 1. Предельные изотермы сорбции и десорбции.

Рис. 1

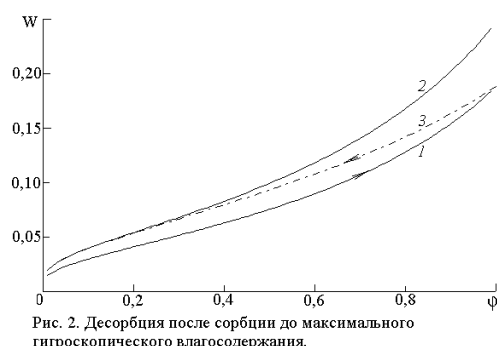


Рис. 2. Десорбция после сорбции до максимального гигроскопического влагосодержания.

Рис. 2

Пример таких предельных изотерм сорбции и десорбции в гигроскопической области показан на рис. 1. На этом и на последующих графиках цифра 1 относится к кривой, описывающей предельную изотерму сорбции, цифра 2 – к кривой, описывающей предельную изотерму десорбции. В некоторых работах изотерму десорбции получают, используя в качестве исходного состояние материала с максимальным гигроскопическим влагосодержанием, достигаемым в процессе сорбции (кривая 3 на рис. 2). Такая изотерма уже не является предельной, и соответствующие ей равновесные состояния лежат в области, ограниченной предельными изотермами.

В исследовании [3] исходя из общих термодинамических принципов, определяющих равновесие в открытых системах – минимуме изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) – было получено общее уравнение равновесия, которое учитывало как эффекты адсорбции, так и эффекты абсорбции. В последнем случае сорбция рассматривалась как процесс растворения молекул сорбируемого из газобразной фазы вещества в полимере, обусловленный их взаимодействием с активными центрами полимера.

В работе [4] было найдено уравнение, описывающее предельные изотермы сорбции и десорбции с учетом температурной зависимости. Причем в этих работах [3], [4] абсорбция учитывалась только одним основным членом, что позволило описать опытные данные по сорбции водяных паров целым рядом текстильных материалов в диапазоне изменения относительной влажности воздуха φ от 0,25...0,3 до 0,85...0,9.

В [5] помимо основного члена был учтен также член с вириальным коэффициентом, учитывающий отклонения от идеальности, влияние которого существенно при низких влагосодержаниях. При этом область применимости уравнений расширилась не только в область низких, но и высоких значений относительной влажности, охватывая диапазон изменения φ приблизительно от 0,02 до 0,98.

Для всех цитированных работ [3...5] характерна общая закономерность: согласование с опытом при сорбции, водяных паров текстильными материалами наблюдается только в том случае, когда члены, учитывающие поверхностные силы, характерные для процессов адсорбции, пренебрежимо малы и не входят в уравнение. Поскольку, как известно [6], капиллярный характер гистерезиса обусловлен именно поверхностными силами, можно сделать вывод о том, что при сорбции водяных паров текстильными материалами при значениях относительной влажности воздуха, не превышающих 0,98, то есть практически во всей гигроскопической области, капиллярный гистерезис не наблюдается.

Полученное в [5] уравнение имеет вид:

$$\ln \varphi = \frac{\zeta}{R\rho T^2} - \left(\frac{v}{W} - \frac{\rho\gamma}{W^2} \right) \exp\left(-\frac{\alpha}{T} \right) \quad (1)$$

или

$$W = \left[\frac{v - \sqrt{v^2 - 4\rho\gamma \left(\frac{\zeta}{R\rho T^2} - \ln \varphi \right) \exp\left(-\frac{\alpha}{T} \right)}}{2\rho\gamma} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где ζ, α, v, γ – эмпирические константы, учитывающие соответственно давление набухания, температурную зависимость сорбции (энергетическая константа), число активных центров, а также число активных центров и вириальный коэффициент; T – температура по шкале Кельвина; ρ – плотность воды при данной температуре; W – равновесное значение влагосодержания; R – индивидуальная (для воды) газовая постоянная.

Найденные в [5] путем сопоставления с опытными данными [2] значения указанных констант для предельных изотерм сорбции водяных паров рядом текстильных материалов приведены в табл. 1. Анализ таблицы показывает, что значения энергетической константы α одинаковы для материалов, имеющих одинаковую

химическую природу, и совпадают для изотерм сорбции и десорбции. Эта закономерность вполне объяснима физическими закономерностями явления, поскольку α характеризует энергию взаимодействия сорбированных молекул воды с активными центрами полимера. Также совпадают при сорбции и десорбции значения констант ζ , определяющих давление набухания в полимере. Однако значения числа активных центров ν и связанной с ним константы γ при вириальном члене различны в

случаях сорбции и десорбции. Увеличение числа активных центров связано, по видимому, с деформацией полимера при поглощении большого количества влаги и связанным с этим увеличением размеров аморфных областей полимера, где сосредоточены активные центры.

Таким образом, причины сорбционного гистерезиса в полимерных текстильных материалах отличны от причин, обуславливающих гистерезис в капиллярно-пористых телах.

Т а б л и ц а 1

	α, K	Сорбция			Десорбция		
		$\zeta \cdot 10^{-7},$ Па.К	$\nu \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^9,$ м /кг	$\zeta \cdot 10^{-7},$ Па.К	$\nu \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^9,$ м /кг
Хлопок-сырец	1050	4,29	2,37	5,46	4,29	3,07	7,41
Хлопок очищенный	1050	4,29	2,29	7,00	4,29	,00	9,56
Хлопок мерсеризованный	1050	4,29	2,73	7,88	4,29	3,58	12,20
Шелк-сырец	1230	6,28	2,27	2,48	6,28	2,78	5,36
Шелк обесклеенный	1230	5,24	1,81	7,60	5,24	2,18	5,54
Шерсть тонкая	1080	5,15	4,14	1,75	6,67	5,91	1,75
Шерсть грубая	1080	5,15	4,24	1,75	6,67	5,23	1,75
Вискозное волокно	740	4,74	13,7	55,8	4,74	10,5	17,3
Ацетатное волокно	640	2,42	5,32	7,60	2,42	7,45	21,1
Медно-аммиачное волокно	960	5,07	5,52	20,3	5,07	6,88	27,6

Проведенный анализ показывает, что сорбционный гистерезис в области, ограниченной предельными изотермами сорбции и десорбции, следует описывать с учетом изменения величин ν и γ . Анализ кривых гистерезиса, приведенных в [1], показывает, что в процессе десорбции после частичной сорбции кривая равновесия асимптотически приближается к предельной изотерме десорбции. Аналогичная ситуация наблюдается и для равновесной кривой сорбции после частичной десорбции: она асимптотически приближается к предельной кривой сорбции.

Учитывая эти факты, а также то обстоятельство, что между величинами коэффициентов ν и γ , с одной стороны, и относительной влажностью воздуха, с другой стороны, должна наблюдаться прямая зависимость, для расчета этих коэффициентов были предложены интерполяционные формулы вида:

для процесса сорбции

$$\nu = \nu_s + (\nu_d - \nu_s) \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^{-2}, \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_s + (\gamma_d - \gamma_s) \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^{-2}$$

и для процесса десорбции

$$\nu = \nu_d + (\nu_s - \nu_d) \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2, \quad (4)$$

$$\gamma = \gamma_d + (\gamma_s - \gamma_d) \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2.$$

В этих формулах индексы s и d относятся к приведенным в табл. 1 значениям параметров ν и γ соответственно для предельных изотерм сорбции и десорбции;

индекс 0 относится к значениям относительной влажности воздуха, при которых начинается процесс сорбции (в формуле (3)) или десорбции (в формуле (4)) соответственно.

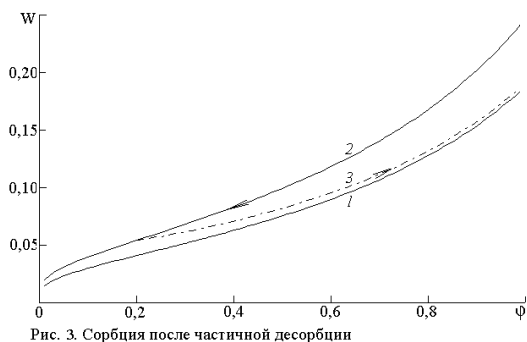


Рис. 3. Сорбция после частичной десорбции

Рис. 3

Примеры таких изотерм представлены на рис. 3 и 4. Штриховая кривая на рис. 3 представляет изотерму сорбции (кривая 3), полученную после частичной десорбции по предельной изотерме до значения $\varphi_0 = 0,2$. Нетрудно заметить, что промежуточные изотермы асимптотически приближаются к соответствующей предельной изотерме.

На рис. 4 показана петля гистерезиса: после частичной десорбции по предельной изотерме до значения $\varphi'_0 = 0,3$ следует промежуточная изотерма сорбции (кривая 3) до значения $\varphi_0 = 0,8$, после чего следует промежуточная изотерма десорбции (кривая 4).

Расчет последней осуществляется по тому же уравнению (2), в котором значения ν_s и γ_s рассчитаны по формуле (3) при значении относительной влажности, равной φ'_0 . Это же значение используется в формуле (4) вместо φ_0 .

На основе проведенного анализа можно сделать следующее заключение: если предыстория некоторого образца текстильного материала неизвестна, то в тех случаях, когда образец находится в равновесии при фиксированных температуре и относительной влажности воздуха, можно лишь

Расчет промежуточных изотерм сорбции и десорбции производится по тому же общему уравнению (2), что и предельные изотермы, с подстановкой в них значений ν и γ , рассчитанных по формулам (3) и (4).

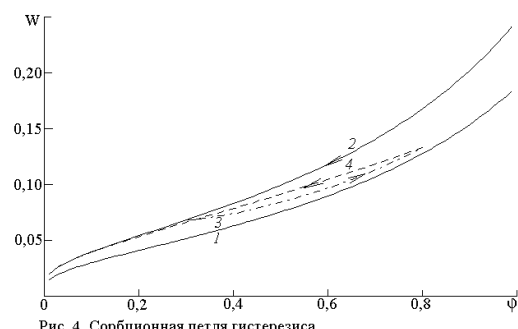


Рис. 4. Сорбционная петля гистерезиса.

Рис. 4

указать пределы, в которых может находиться равновесное влагосодержание. Эти пределы определяются значениями равновесных влагосодержаний на предельных изотермах сорбции и десорбции.

В том случае, когда такой образец сорбирует или десорбирует влагу, целесообразно использовать соответствующую предельную изотерму для приближенного описания равновесных состояний, поскольку, как было показано, промежуточная изотерма стремится к соответствующей предельной.

ВЫВОДЫ

В работе даны анализ физических закономерностей, обуславливающих проявление сорбционного гистерезиса в текстильных материалах, и рекомендации по расчету промежуточных изотерм сорбции и десорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Urquhart A.R., Bostock W., Eckersall N.* // J. Textile Institute. – V.23, №7, 1932. Т.135... Т.149.
2. *Wiegerink J.G.* // J. of Research National Bureau of Standard. – V.24, №6, 1940.

3. *Корнюхин И.П.* //Инженерно-физический журнал. – 1979, №3, т.37.

4. *Корнюхин И.П., Алексенко А.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1982, №1.

5. *Корнюхин И.П., Жмакин Л.И., Козырева Л.И.* // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2000, № 6.

6. *Лыков А.В.* Теория сушки. – М.: Энергия, 1968.

Рекомендована кафедрой промышленной теплоэнергетики. Поступила 31.05.07.
