

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ЗАПОЛНЕНИИ НАНОПОРИСТОГО ТЕЛА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

В. Д. Борман^a, *А. А. Белогорлов*^{a*}, *А. М. Грехов*^a,
Г. В. Лисичкин^b, *В. Н. Тронин*^a, *В. И. Троян*^a

^a *Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Россия*

^b *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 мая 2004 г.

Приведены результаты экспериментального исследования перколяционного перехода заполнения несмачивающими жидкостями нанопористых тел различной природы, различающихся удельной поверхностью, средними размерами пор и гранул. В качестве жидкостей выбран раствор этиленгликоля в воде. Изменение концентрации этиленгликоля позволило исследовать наблюдаемые при этом переходе гистерезис и явление невытекания при различных (известных) величинах поверхностной энергии жидкости и ответить на вопрос о механизме перколяционного перехода заполнения несмачивающей жидкостью нанопористых тел. Показано, что наблюдаемые зависимости можно описать количественно в рамках перколяционной теории с учетом энергетического барьера заполнения лишь при использовании нескейлинговой функции распределения кластеров доступных и заполненных пор, учитывающей образование кластеров пор произвольного размера.

PACS: 05.40.-a, 47.53.+n

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на продолжительную историю исследований явлений, связанных с заполнением несмачивающей жидкостью пористых тел, многие вопросы на сегодня остаются неясными. К ним относятся капиллярные явления в сверхтонких каналах, динамика заполнения неупорядоченных пористых тел, проблема несмачиваемости (смачиваемости) пористых тел [1, 2]. С этими явлениями связан транспорт несмачивающей жидкости в пористых телах с нанометровыми размерами пор, который вызывает в настоящее время повышенный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в силу разрабатываемых многочисленных приложений нанотехнологий и мембранных технологий [1–5]. Одно из перспективных направлений фундаментальных исследований в этой области связано с разработкой устройств для поглощения и аккумуляции ме-

ханической энергии [6, 7]. Такие устройства могут быть созданы на основе явления заполнения несмачивающей жидкостью нанопористого тела.

Общепринятый подход к описанию заполнения пористого тела несмачивающей жидкостью основан на применении теории перколяции [8, 9]. В рамках этого подхода процесс заполнения описывается как гидродинамический процесс, происходящий при давлении Лапласа (p_L). Если пористое тело имеет распределение пор по размерам, то при таком давлении, когда число заполненных пор достигает порога перколяции, имеет место протекание через образовавшийся бесконечный кластер заполненных пор. При заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью наблюдаются гистерезис и явление невытекания [10, 11]. Эти явления связывают либо со специальной структурой пор [12–14], либо с изменением в процессе заполнения – вытекания угла смачивания [10, 11, 15]. Так, предполагается наличие в нанопористом теле тупиковых пор, из которых жидкость не может вытекать при понижении избыточ-

*E-mail: a_belogorlov@mail333.com

ного давления до нуля, а с существованием пор с узкими горлами («бутылочных» пор) связывают явление гистерезиса [9]. Альтернативное объяснение гистерезиса и явления невытекания основано на введении распределения кластеров в перколяционной теории [16] и энергетического барьера заполнения нанопористых тел несмачивающей жидкостью [17]. В этом случае поверхностная энергия образования наночастиц жидкости сравнима с их объемной энергией. В окрестности критического давления заполнения ($p_c \sim p_L$) энергия флуктуационного образования наночастиц жидкости изменяется от нескольких электронвольт до энергии, сравнимой с температурой [17], что приводит к флуктуационному образованию при $p \sim p_c$ кластеров заполненных жидкостью пор. Образование таких кластеров в окрестности перколяционного перехода сводится к задаче, рассмотренной в работе [16]. В рамках построенной в работе [17] теории с учетом энергетического барьера заполнения описывается как явление гистерезиса, так и явление невытекания без дополнительных предположений о специальной геометрии пор и без изменения угла смачивания. При этом величина объема жидкости, оставшейся в пористом теле, должна сильно зависеть от поверхностной энергии несмачивающей жидкости.

В настоящей работе представлены экспериментальные исследования заполнения несмачивающими жидкостями нанопористых тел различной природы, различающихся удельной поверхностью, средними размерами пор и гранул. В качестве жидкостей выбран раствор этиленгликоля в воде, для которого хорошо известна зависимость поверхностной энергии от концентрации [18]. Изменяя концентрацию этиленгликоля можно исследовать гистерезис и явление невытекания при различных величинах поверхностной энергии жидкости σ . Постановка таких экспериментов позволяет в принципе ответить на вопрос о механизме перколяционного перехода заполнения несмачивающей жидкостью нанопористых тел.

Однако проведенное в настоящей работе сравнение полученных экспериментальных зависимостей с теоретическими показало, что предложенная в работе [17] теория не описывает всей совокупности экспериментальных данных. Как оказалось, это связано с использованием в [17] скейлинговой функции распределения кластеров заполненных пор. Такая функция учитывает лишь образование фрактальных кластеров вблизи перколяционного порога с размерами порядка и меньше корреляционной длины [8]. В то же время в процессах заполнения – вытекания существенную роль могут играть

кластеры, размер которых сравним с характерным размером пористого тела (гранул пористого тела). Такие кластеры образуются в результате взаимодействия (слияния) друг с другом малых кластеров, что может приводить к уширению области перколяционного перехода.

Во втором разделе описана методика измерения и результаты экспериментов. Оказалось, что для всех использованных пористых сред давления заполнения и вытекания уменьшаются с уменьшением величины σ . При этом доля жидкости, оставшейся в пористом теле, увеличивается вплоть до полного невытекания. В третьем разделе показано, что наблюдаемые зависимости можно описать количественно в рамках перколяционной теории с учетом энергетического барьера лишь при использовании нескейлинговой функции распределения кластеров [16] доступных и заполненных пор, учитывающей образование кластеров пор произвольного размера.

2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Заполнение пор гидрофобного нанопористого тела жидкостью проводилось по следующей методике. Пористое тело фиксированной массы ($m = 1-4$ г) помещалось в герметичную камеру высокого давления объемом 65 см^3 , оставшийся свободный объем камеры заполнялся жидкостью. В камеру через уплотнения вставлялся шток длиной 17 см и площадью сечения 0.8 см^2 , и камера в сборе устанавливалась на стенд, позволяющий перемещать шток внутри камеры за счет приложенной силы, которая измерялась тензометрическим датчиком с рабочим диапазоном регистрации от 1 до 2000 кгс. Изменение объема системы жидкость – пористое тело определялось с помощью датчика перемещения, фиксирующего длину штока, вошедшего в камеру. Погрешность данных по давлению и изменению объема не превышала 10%. Скорость изменения давления не превышала 1 атм/с, что, как будет видно из приведенных в разд. 3 оценок, позволяет считать процесс заполнения квазистатическим и не учитывать при анализе полученных зависимостей эффектов, связанных с вязкостью жидкости. Сигналы с датчика перемещения и датчика силы через АЦП записывались на компьютере, а после обработки строилась зависимость изменения объема системы пористое тело – жидкость от давления.

Исследования проводились с четырьмя гидро-

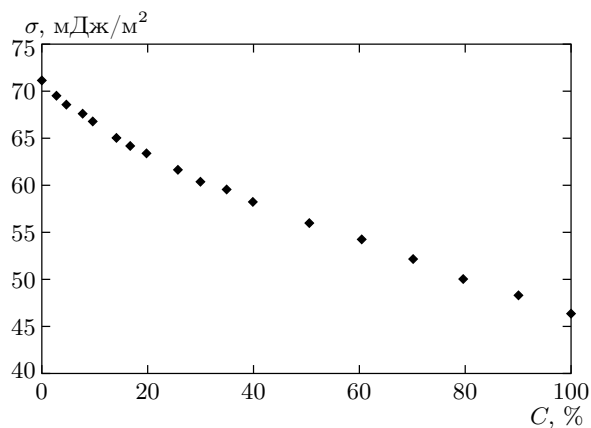


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии раствора вода – этиленгликоль от массовой концентрации этиленгликоля

фобными пористыми телами: силасорб С18, силасорб С8, полисорб-1 и либерсорб 2У-8. Первые два представляют собой модифицированные сорбенты с материалом каркаса SiO₂, имеющие удельную поверхность пор порядка 300 м²/г, средний радиус пор около 5 нм и размер гранул около 7.5–10 мкм [19]. Пористый полимерный сорбент полисорб-1 имеет удельную поверхность около 220 м²/г, средний радиус пор около 6.5 нм и размер гранул около 250–500 мкм [20]. Либерсорб 2У-8 представляет собой силикагель КСК-Г с материалом каркаса SiO₂ (удельная поверхность порядка 400 м²/г, средний радиус пор около 4 нм, размер гранул 10–63 мкм), поверхность которого подвергалась химическому модифицированию октилдиметилхлорсиланом и дополнительному силанизированию триметилхлорсиланом [21] с целью придания ему гидрофобных свойств. В качестве несмачивающей жидкости был использован раствор этиленгликоля в воде. Величина поверхностной энергии воды и этиленгликоля при температуре 25 °С составляет соответственно 72 мДж/м² [22] и 49 мДж/м² [23]. Согласно литературным данным [18], величина поверхностной энергии раствора вода – этиленгликоль уменьшается с увеличением концентрации *C* этиленгликоля в растворе (см. рис. 1). Концентрация этиленгликоля в опытах изменялась от 0 до 60 %. В дополнительных опытах при заполнении камеры жидкостью без пористого тела определялись сжимаемость камеры и жидкости.

На рис. 2 для системы либерсорб 2У-8–вода представлена типичная зависимость уменьшения объема ($-\delta V$) от превышения давления p над атмосферным давлением. Зависимости на рис. 2 по-

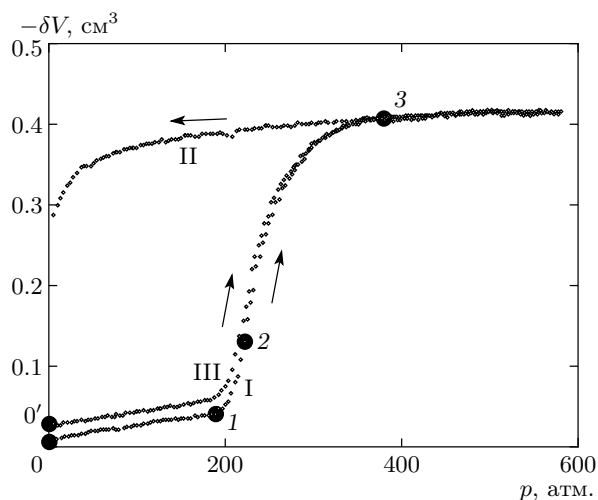


Рис. 2. Зависимости изменения объема от давления для системы либерсорб 2У-8 – вода (кривая I – увеличение давления, кривая II – уменьшение давления, кривая III – повторное увеличение давления)

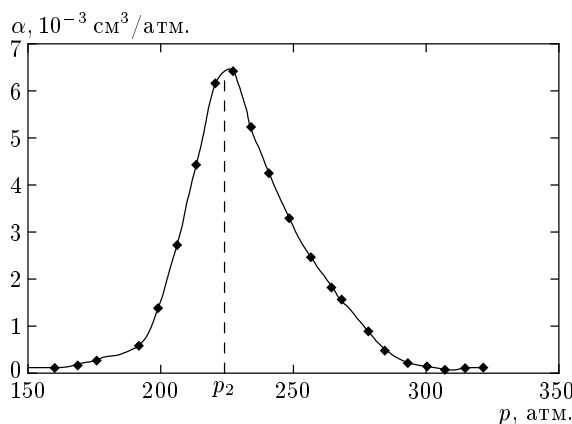


Рис. 3. Зависимость восприимчивости системы либерсорб 2У-8 – вода от давления

строены за вычетом сжимаемости камеры и жидкости. Линейный участок (кривая I) от $p_0 = 0$ до $p_1 = 200$ атм (точка 1) соответствует изменению объема, связанного с упругой деформацией незаполненного пористого тела. Данные по сжимаемости незаполненного пористого тела, определяемой как

$$\chi = V_s^{-1} V_1 / p_1,$$

где V_s – объем образца пористого тела, приведены в таблице. При давлениях $p > p_1$ в точке 1 наблюдается значительное уменьшение объема системы при росте давления, связанное с заполнением пор жид-

Концентрация этиленгликоля в растворе, %	σ , мДж/м ²	λ , 10 ⁻³ см ³ /атм	p_2 , атм	ψ	$\delta\sigma$, мДж/м ²	$\sigma/\delta\sigma$	R_0 , нм
либерсорб 2У-8							
$\bar{R} = 3.6$ нм, $\delta R = 0.4$ нм, $V_{por} = 0.38 \pm 0.03$ см ³ /г, $\varphi = 0.33$, $\chi = (0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ атм ⁻¹							
0	72.0	6.4	220	0.05	23.0	3.1	3.2
6	68.5	6.1	200	0.24	21.0	3.3	3.3
11	66.3	6.3	190	0.66	19.0	3.5	3.5
16	64.4	6.1	175	0.76	17.0	3.8	3.8
60	55.6	5.5	125	1.00	12.5	4.5	4.1
силасорб С8							
$\bar{R} = 5.0$ нм, $\delta R = 0.5$ нм, $V_{por} = 0.40 \pm 0.04$ см ³ /г, $\varphi = 0.45$, $\chi = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ атм ⁻¹							
0	72.0	7.7	135	1.00	11.0	6.6	7.6
60	55.6	10.8	90		6.0	9.3	8.8
силасорб С18							
$\bar{R} = 5.0$ нм, $\delta R = 0.5$ нм, $V_{por} = 0.48 \pm 0.05$ см ³ /г, $\varphi = 0.45$, $\chi = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ атм ⁻¹							
0	72.0	17.0	100	1.00	9.0	8.0	7.1
60	55.6	17.4	55		2.5	22.2	11.4
полисорб 1							
$\bar{R} = 6.5$ нм, $\delta R = 0.9$ нм, $V_{por} = 0.95 \pm 0.07$ см ³ /г, $\varphi = 0.55$, $\chi > 10 \cdot 10^{-3}$ атм ⁻¹							
0	72.0	52.8	30	1.00	4.0	18.0	8.9
60	55.6	120.0	15		1.0	55.6	11.0

костью. Отметим, что изменение объема системы за счет упругого сжатия пористого тела при увеличении давления от 200 до 400 атм (точки 1–3) составляет $\leq 3\%$. На участке $p_1 - p_2 \approx 220$ атм (точки 1, 2) сжимаемость системы монотонно возрастает до максимального значения в точке 2. Согласно работе [17], в этой точке (см. рис. 3) восприимчивость (сжимаемость) системы

$$\lambda = \frac{d(\delta V(p))}{dp}$$

принимает максимальное значение, что обусловлено заполнением пористого тела. Величины давления p_2 и восприимчивости λ для других исследованных систем приведены в таблице.

При понижении давления (кривая II) наблюдается увеличение объема системы и выход жидкости из пор пористого тела. Оказалось, что основная масса жидкости ($> 70\%$) вытекает из пористого тела при давлении $p < 10$ атм. При повторном повышении давления (точки 0'–3, кривая III) уменьшение

объема системы, как видно на рисунке, начинается в точке 0'. Отрезок 0–0', соответствует объему $V_0 = \delta V_{0'} - \delta V_0$ жидкости, оставшейся в порах при нулевом избыточном давлении. Зависимость $\delta V(p)$ для повторного выхода жидкости повторяла зависимость II первого цикла. После повторного цикла «заполнение–выход» объем жидкости, оставшейся в пористом теле, также не изменялся.

По измеренным зависимостям $\delta V(p)$ определялись удельный объем пор

$$V_{por} = \delta V_3 - \delta V_1$$

и

$$\psi = V_0/V_{por},$$

— относительный объем жидкости, оставшейся в пористом теле при первом повышении давления в системе.

На рис. 4 для наглядности точками представлены экспериментальные значения относительного

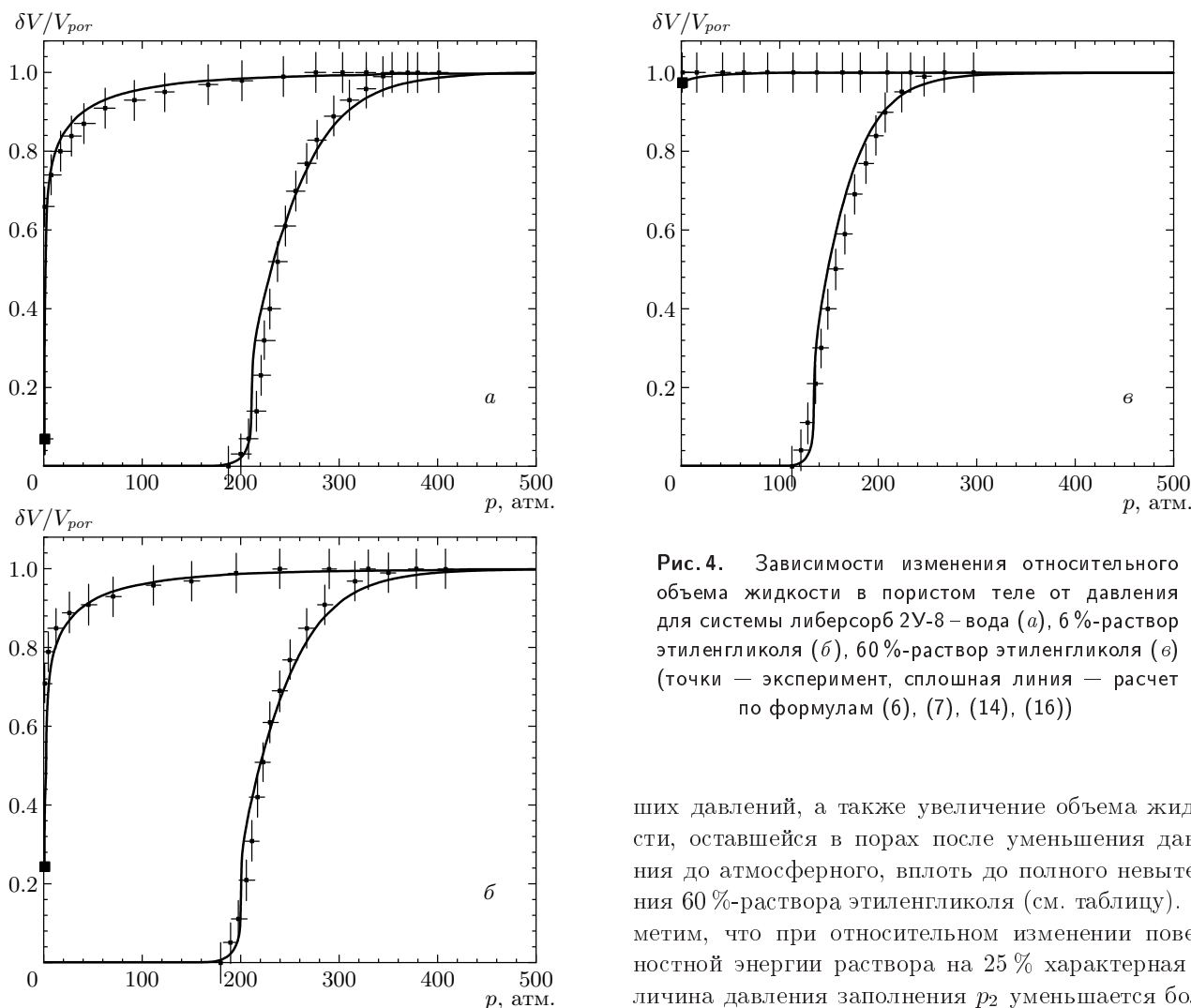


Рис. 4. Зависимости изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы либерсорб 2У-8 – вода (а), 6 %-раствор этиленгликоля (б), 60 %-раствор этиленгликоля (в) (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формулам (6), (7), (14), (16))

объема ($\delta V/V_{por}$) при различных давлениях для системы либерсорб 2У-8 – водный раствор этиленгликоля. Зависимости скорректированы (по сравнению с рис. 2) на деформацию пористого тела. При концентрациях $C = 0$ и 11 % (рис. 4а, б) наблюдаются гистерезис и неполное вытекание жидкости. При увеличении концентрации до 11 % относительный объем жидкости, оставшейся в порах, увеличивается с $\psi = 0.05 \pm 0.01$ до 0.66 ± 0.06 (см. таблицу). При концентрации этиленгликоля $C = 60\%$ имеет место полное невытекание жидкости из пор ($\psi \approx 1.0$). При этом давление заполнения уменьшается от величины $p_2 = 220$ атм для чистой воды до $p_2 = 125$ атм при $C = 60\%$ (см. таблицу).

Как видно на рис. 4, при увеличении концентрации этиленгликоля от 0 до 60 % наблюдается сдвиг кривых заполнения и вытекания в сторону мень-

ших давлений, а также увеличение объема жидкости, оставшейся в порах после уменьшения давления до атмосферного, вплоть до полного невытекания 60 %-раствора этиленгликоля (см. таблицу). Отметим, что при относительном изменении поверхностной энергии раствора на 25 % характерная величина давления заполнения p_2 уменьшается более чем на 50 %. Это свидетельствует о том, что зависимость давления заполнения от величины поверхностной энергии не описывается соотношением Лапласа ($pL \approx \sigma/R$, R — радиус пор).

Зависимости удельного объема $\delta V/V_{por}$ от давления для систем силасорб С8 и силасорб С18 – вода и 60 %-й водный раствор этиленгликоля приведены на рис. 5 и 6. Для этих систем заполнение пор наблюдалось соответственно при давлениях $p_2 = 135$ и 100 атм (см. таблицу). Как видно, эти давления различны, несмотря на то что у этих пористых сред средний радиус пор одинаков и одинакова поверхностная энергия жидкости. На рисунках видно, что, как и в случае с либерсорбом 2У-8, уменьшение поверхностной энергии жидкости приводит к снижению давления заполнения жидкостью (p_2) пористого тела (см. таблицу). Для данных систем наблюдается также полное невытекание жидкости из пористого тела ($\psi = 1$).

Зависимости $\delta V/V_{por}$ от давления для системы

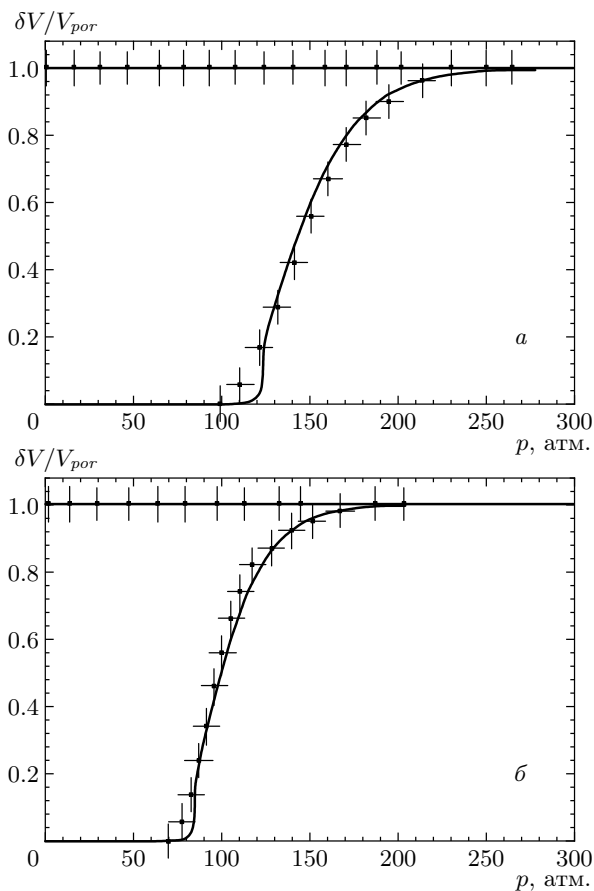


Рис. 5. Зависимости изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы силасорб С8 – вода (а), 60 %-раствор этиленгликоля (б) (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формулам (6), (7), (14), (16))

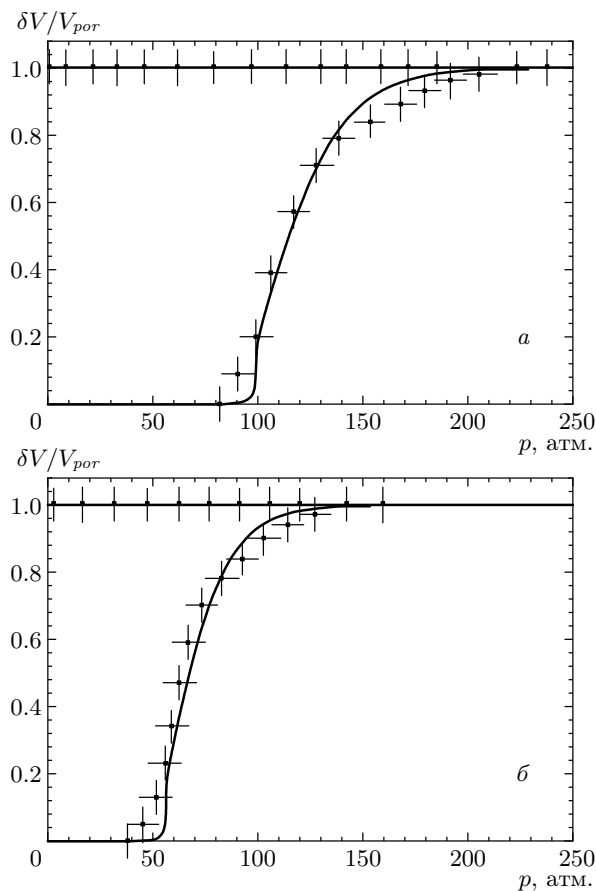


Рис. 6. Зависимости изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы силасорб С18 – вода (а), 60 %-раствор этиленгликоля (б) (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формулам (6), (7), (14), (16))

полисорб-1 – водный раствор этиленгликоля с концентрациями 0 и 60 % представлены на рис. 7. В этих системах также наблюдается уменьшение давления заполнения с $p_2 = 30$ атм (при $C = 0$) до $p_2 = 15$ атм (при $C = 60\%$) и полное невытекание жидкости при обеих концентрациях этиленгликоля.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что в исследуемых системах водные растворы этиленгликоля – гидрофобные нанопористые тела наблюдаются гистерезис и явление невытекания жидкости из пор. В предположении специфической структуры пор, когда большие поры окружены малыми («бутылочные» поры), при понижении давления после полного заполнения жидкость будет вытекать под действием

давления Лапласа сначала из малых пор независимо от величины поверхностной энергии жидкости. При этом жидкость останется в больших порах. Однако в соответствии с результатами настоящих экспериментов объем оставшейся в порах жидкости зависит от величины σ . Поэтому невытекание нельзя связывать со специфической структурой пор исследуемых пористых тел. Проведенные эксперименты показали также, что давление повторного заполнения, когда в исходном состоянии часть пор остается заполненными, совпадает в пределах погрешности с давлением первого заполнения первоначально пустого пористого тела. Это свидетельствует о том, что жидкость не вытекает из пор малого радиуса, поскольку в противном случае давление повторного заполнения превышало бы давление первого заполнения.

Описывать экспериментальные данные, полученные при исследовании процесса заполнения – выте-

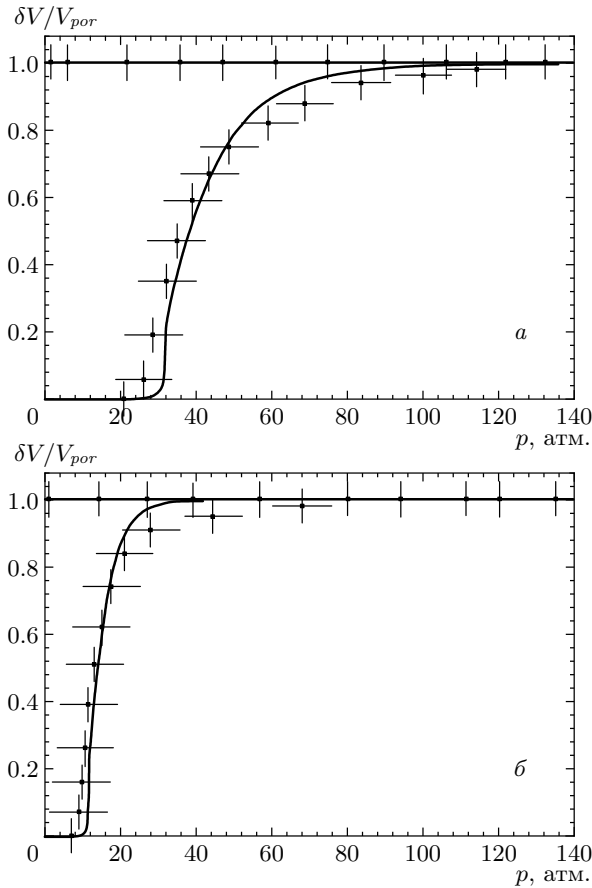


Рис. 7. Зависимости изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы полисорб 1 – вода (а), 60 %-раствор этиленгликоля (б) (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по формулам (6), (7), (14), (16))

кание несмачивающей жидкости из нанопористого тела, гистерезис и явление невытекания несмачивающей жидкости мы будем, следуя [17], в рамках теории перколяции с учетом энергетических барьеров заполнения и вытекания несмачивающей жидкости из пор.

Рассмотрим пористое тело, погруженное в несмачивающую жидкость, находящуюся под воздействием внешнего давления p , которое при заполнении пористого тела совершает работу. Пусть $\delta A(p, R)$ – работа, затрачиваемая на флуктуационное заполнение одной поры радиуса R в пористом теле. Поскольку пора может быть либо заполненной (вероятность $w \approx 1$, $\delta A(p, R) < 0$), либо пустой ($w = 0$, $\delta A(p, R) > 0$), нормированную вероятность можно записать в виде

$$w_i(p, R) = \left[1 + \exp \left(\frac{\delta A(p, R)}{T} \right) \right]^{-1}. \quad (1)$$

Если пренебречь упругим взаимодействием пор друг с другом, то работа $\delta A(p, R)$, затрачиваемая на заполнение поры в пористом теле, состоит из работы расширения жидкости в объем v пустой поры $-pv$, энергии (на единицу поверхности) границы раздела жидкость – поверхность пористого тела $\delta\sigma(1 - \eta)$,

$$\delta\sigma = \sigma^{sl} - \sigma^{sg},$$

где σ^{sl} – поверхностная энергия границы раздела твердое тело – жидкость, σ^{sg} – поверхностная энергия границы раздела твердое тело – газ и энергии (на единицу поверхности) $\sigma\eta$ менисков жидкости в устьях заполненной поры (η – отношение площади менисков к площади поверхности поры). Если для простоты полагать пору сферической с радиусом R , то работа записывается как

$$\begin{aligned} \delta A &= A_i(p, R) \frac{4}{3} \pi R^3, \\ A_i(p, R) &= -p + \frac{3\delta\sigma}{R} \left[1 + \eta \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} - 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Из соотношения (2) следует, что величина $A_i(p, R)$ изменяет знак при давлении

$$p_i = \frac{3\delta\sigma}{R} \left[1 + \eta \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} - 1 \right) \right]. \quad (3)$$

Поскольку для двух сообщающихся пор с различными радиусами отношение поверхности мениска к поверхности пор будет большей для поры с меньшим диаметром, величину η можно записать в виде

$$\eta = \varphi^{2/3} \left(\frac{R_{min}}{R} \right)^2. \quad (4)$$

Здесь φ – пористость пористого тела, равная доли объема пор к объему пористого тела, R_{min} – минимальный наблюдаемый радиус пор в пористом теле. При величине давления $p = 0.9p_i$, $\sigma = 0.1$ Дж/м², $\delta\sigma \approx 0.1$ Дж/м², $\eta = 0.5$, $\bar{R} = 5$ нм величина $\delta A_i \approx 1$ эВ. Поэтому при $T = 300$ К в соответствии с выражениями (1)–(4) отношение

$$\frac{\delta A_i}{T} \gg 1$$

и при давлении в малой окрестности p_i вероятность изменяется от нуля до единицы.

Для несмачивающей жидкости $\delta\sigma > 0$. Поэтому из соотношений (3) и (4) следует, что при малых давлениях $p < p_i$ величина $\delta A_i > 0$, тогда при $\delta A_i \gg T$

в соответствии с формулой (1) вероятность заполнения пор радиуса R мала ($w_i \ll 1$), а при давлении $p > p_i$ величина $\delta A_i < 0$, так что при $|\delta A_i| \gg T$ вероятность w_i становится близкой к единице. При медленном (квазистатическом) повышении давления заполнение пористого тела начинается, когда относительный объем ϑ доступных для заполнения пор становится близким к перколяционному порогу ϑ_c . Для несмачивающей жидкости доля доступных пор определяется внешним давлением из условия (3) развития флуктуаций заполнения. Из соотношений (1) и (3) следует, что в случае пористых тел с различными по размеру порами при увеличении давления число доступных для заполнения пор увеличивается. Если функция распределения пор по размерам $f(R)$ для пористого тела известна, то относительный объем всех доступных пор можно записать в виде

$$\begin{aligned} \vartheta_{in}(p) &= \int_0^\infty \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) w_i(p, R) dR, \\ \int_0^\infty f(R) dR &= 1. \end{aligned} \tag{5}$$

В соответствии с теорией перколяции для неупорядоченной трехмерной среды протекание имеет место при значении $\vartheta = \vartheta_c = 0.16$ [8]. Это означает, что в пористой среде при давлении, удовлетворяющем условию (3), при достижении с ростом давления значения $\vartheta_{in}(p_{in}) = \vartheta_c = 0.16$ образуется бесконечный фрактальный кластер из доступных пор, а заполнение пористого тела должно происходить вблизи перколяционного порога.

Из соотношения (1) следует, что при заполнении пористого тела в каждый момент времени поры в рассматриваемой системе можно разделить на следующие типы: недоступные (для которых $\delta A(p, R) > 0$) и, следовательно, незаполненные; доступные (для которых $\delta A(p, R) < 0$), но незаполненные (в дальнейшем — доступные) и заполненные. Процесс заполнения пористого тела при медленном изменении давления состоит в образовании кластеров из доступных и заполненных пор с последующим заполнением кластера, состоящего из доступных пор, жидкостью в результате ее перетекания из заполненных пор в доступные и ростом кластеров из заполненных пор.

Преобразование кластеров доступных пор в кластеры заполненных пор можно рассматривать как их взаимодействие. В этом случае задача описания процессов заполнения — вытекания сводится к рассмотренной в работе [16] задаче вычисления функции

распределения $F(n)$ кластеров по числу пор n в них. В соответствии с работой [16] эта функция, учитывающая взаимодействие кластеров доступных и заполненных пор, в случае медленного (квазистатического) заполнения пористого тела для трехмерных систем имеет вид

$$\begin{aligned} F(n, p) &= cn^{-\tau} \exp\left(\frac{-|\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c| n^\sigma}{\vartheta_c}\right), \\ c &= \left(\int_1^\infty F(n) dn\right)^{-1}, \\ \frac{|\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|}{\vartheta_c} &< 1, \quad n \gg 1. \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь $\vartheta_{in}(p)$ — доля объема пор (5), заполненных при данном давлении. Показатель τ определяет зависимость числа кластеров от количества пор в них вблизи перколяционного порога при

$$\frac{|\vartheta - \vartheta_c|}{\vartheta_c} \ll 1$$

(см. [8]), а показатель σ характеризует число пор в кластере размером, равным корреляционной длине $\xi \sim |\vartheta - \vartheta_c|^{-v}$ вблизи порога протекания [8]. Для трехмерных систем эти показатели равны соответственно $\tau = 2.2$, $\sigma = 0.44$, $v = 0.89$ [8]. Отметим, что при описании перколяционного перехода заполнения — вытекания в работе [17] использовалась скейлинговая функция распределения

$$\begin{aligned} F &= \begin{cases} cn^{-\tau}, & 1 < n < n(\xi), \\ 0, & n \geq n(\xi), \end{cases} \\ c &= \left(\int_1^{n(\xi)} n^{-\tau} dn\right)^{-1}. \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь $n(\xi) = |\vartheta - \vartheta_c|^{-1/\sigma}$ — число пор в кластере размером, равным корреляционной длине ξ [8, 16]. Из соотношений (6), (7) видно, что использование скейлинговой функции распределения вида (7) приводит к завышенному числу кластеров, содержащих n пор при $1 < n < n(\xi)$, и не учитывает образования кластеров размером больше корреляционной длины, в то время как нескейлинговая функция (6) учитывает образование фрактальных кластеров как меньше, так и больше корреляционной длины. Как будет показано ниже, это отличие оказывается существенным при количественном описании вытекания жидкости из пористого тела.

Поскольку заполненные поры возникают лишь из доступных, в соответствии с соотношением (5) и (6) выражение, описывающее заполненный объем пространства пор, может быть записано в виде

$$V_{in}(p) = \int_1^\infty nF(n, p)\vartheta_{in}(p) dn = \vartheta_{in}(p)\varepsilon^{-1/\sigma} \frac{\gamma\left(-\frac{\tau-2}{\sigma}, \varepsilon\right)}{\gamma\left(-\frac{\tau-1}{\sigma}, \varepsilon\right)}, \quad \varepsilon = \frac{|\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|}{\vartheta_c}. \quad (8)$$

Здесь $\gamma(x, y)$ — неполная гамма-функция. Величина заполненного объема (8) определяется вероятностью образования доступных при данном давлении пор и зависит от $|\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|$:

$$V_{in}(p) = V_{in}(p, |\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|).$$

Из соотношения (5) следует, что параметр ε уменьшается с ростом давления. Вблизи порога перколяции

$$\varepsilon = \frac{|\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|}{\vartheta_c} \rightarrow 0$$

и величина заполненного объема при $\tau > 2$ остается конечной:

$$V_{in} \sim A(\tau, \sigma, \vartheta_c) - B(\tau, \sigma, \vartheta_c)\varepsilon^{(\tau-2)/\sigma}$$

($A(\tau, \sigma, \vartheta_c)$ и $B(\tau, \sigma, \vartheta_c)$ — положительные величины, зависящие от показателей τ и σ и порога перколяции ϑ_c).

Из соотношений (1) и (5) следует, что относительный объем всех доступных пор можно представить в виде

$$\vartheta_{in}(p) \sim \int_{R(p)}^\infty \frac{4}{3}\pi R^3 f(R) dR. \quad (9)$$

Здесь величина $R(p)$ определяется из условия обращения в нуль работы, необходимой для образования доступной при данном давлении поры (2). Из выражения (9) следует, что в соответствии с (2) при увеличении давления значение $R(p)$ уменьшается, а относительный объем доступных для заполнения пор $\vartheta_{in}(p)$ увеличивается. При этом монотонно увеличивается размер кластера, состоящего из доступных для заполнения пор вследствие приближения относительного объема всех доступных пор (5) к порогу перколяции ϑ_c . Поскольку пористое тело может заполняться лишь путем последовательного заполнения сообщающихся друг с другом пор, заполнение

всего объема пористого тела есть результат образования бесконечного фрактального кластера заполненных пор. Это происходит при близких к порогу перколяции ϑ_c значениях относительного объема всех доступных пор (5). В этом случае, несмотря на то что процесс заполнения регулируется функцией распределения кластеров по числу пор $F(n, p)$ (6), отличие этой функции от скейлинговой функции (7) при вычислении заполненного объема оказывается, как показали расчеты, несущественным. Дифференцируя выражение (8), можно вычислить характер поведения восприимчивости системы жидкость — пористое тело вблизи перколяционного перехода заполнения

$$\lambda \approx \frac{\partial V_{in}}{\partial p} \approx |\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|^{(\tau-2-2\sigma)/\sigma}.$$

Используя известные зависимости показателей τ и σ от базисных критических показателей ν и β ,

$$\tau = \frac{2\nu d - \beta}{\nu d - \beta}, \quad \sigma = \frac{1}{\nu d - \beta}$$

(d — размерность пространства), определяющих зависимости корреляционной длины и вероятности образования бесконечного кластера вблизи порога перколяции, получим

$$\lambda \approx |\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|^{\beta-2}.$$

Для трехмерных систем критический показатель бесконечного кластера $\beta = 0.42$ [8]. Таким образом, критический показатель восприимчивости определяется лишь критическим показателем вероятности образования бесконечного кластера.

Давление p_i в выражении (3) зависит от поверхностной энергии жидкости σ и энергии $\delta\sigma$, а распределение $f(R)$ пор по размерам можно характеризовать величиной среднего радиуса \bar{R} и полуширины распределения δR , поэтому величина $V_{in}(p)$ заполненного объема при данном давлении в выражении (7) является также функцией этих параметров.

Соотношение (8) может быть использовано для описания заполнения лишь при медленном повышении давления, когда можно пренебречь вязкой диссипацией энергии, при движении жидкости в пространстве пор. Это движение возникает под действием давления $\delta p = p - p_i$, т. е. при повышении давления p выше значения p_i . Характерное время τ заполнения N пор жидкостью с коэффициентом вязкости μ можно оценить как

$$\tau \approx \mu \frac{dN}{dp}.$$

Для пористого тела с размером гранул \bar{R}_g и пор \bar{R} , пористостью φ , величиной сжимаемости образца $\lambda = dV/dp$ число пор δN , заполненных при повышении давления на δp , определяется выражением

$$\delta N = \varphi \lambda \left(\frac{\bar{R}_g}{\bar{R}} \right)^3 \frac{\delta p}{V_{obr}} \quad (10)$$

(V_{obr} — объем пор в исследуемом образце массой m).

Для исследуемых пористых тел, например для либерсорба 2У-8, величины $\bar{R}_g \approx 20$ мкм, $\bar{R} \approx 3.6$ нм, $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-3}$ см³/атм, $\varphi \approx 0.5$, $\mu = 0.8 \cdot 10^{-3}$ Па · с, $V_{obr} \approx 1.6$ см³ ($m = 4$ г), поэтому число заполненных пор при повышении давления на $\delta p = 1$ атм равно $\delta N/\delta p \approx 10^6$ 1/атм, а характерное время заполнения составит $\tau \approx 10^{-2}$ с. Время увеличения давления на 1.0 атм. в опытах составляло примерно 1 с. Поэтому условие квазистатического заполнения выполняется и соотношения (1)–(8) можно использовать для описания экспериментальных данных по заполнению.

Рассмотрим теперь устойчивость состояния системы «нанопористое тело, погруженное в несмачивающую жидкость, с первоначально заполненными порами при $p > p_{in}$ ». При понижении давления несмачивающая жидкость может вытекать из пористого тела. Нормированная вероятность возникновения пустых пор равна

$$w_0(p, R) = \left[1 + \exp \left(\frac{\delta A_0}{T} \right) \right]^{-1}. \quad (11)$$

Здесь δA_0 — работа по образованию пустой поры. Она состоит из работы, совершаемой жидкостью при вытекании из поры (pV), энергии образования менисков жидкости в порах, соседних с образовавшейся пустой порой ($\sigma\eta$), и энергии образования поверхности жидкость–пористое тело ($-\delta\sigma(1-\eta)$). Для сферической поры радиуса R выражение для δA можно записать в виде

$$\begin{aligned} \delta A_0 &= A_0(p, R) \frac{4}{3} \pi R^3, \\ A_0(p, R) &= p - \frac{3\delta\sigma}{R} \left[1 - \eta \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} + 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

В соответствии с (12) величина δA_0 изменяет знак при давлении

$$p_0 = \frac{3\delta\sigma}{R} \left[1 - \eta \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} + 1 \right) \right]. \quad (13)$$

Для несмачивающей жидкости $\delta\sigma > 0$ и из (13) следует, что для пор радиусом R при большем давлении $p > p_0$ величина $\delta A_0 > 0$, а при $\delta A_0 \gg T$ вероятность

образования пустой поры близка к нулю ($w_0 \approx 0$). При давлении $p < p_0$ работа $\delta A_0 < 0$ и при $|\delta A_0| \gg T$ поры могут освободиться от несмачивающей жидкости ($w_0 \approx 1$). Из соотношений (4) и (13) следует, что давление p_0 максимально и равно

$$p_{0\max} = 2 \frac{\delta\sigma}{R_n}$$

для пор радиуса

$$R_n = R_{\min} (3\varphi^{2/3})^{1/2} \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} + 1 \right)^{1/2}. \quad (14)$$

Это значит, что после полного заполнения и последующего понижения давления сначала при давлении $p_{0\max}$ от жидкости могут освободиться поры с радиусом равным R_n . Однако вытекание жидкости из пористого тела начинается лишь при более низком давлении, чем $p_{0\max}$, когда относительный объем способных освободиться от жидкости пор будет близким к перколяционному порогу ($\vartheta_c = 0.16$)

$$\vartheta_{out}(p_{out}) = \int_0^\infty \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) w_0(p_{out}, R) dR = \vartheta_c. \quad (15)$$

Используя формулу (15) и функцию распределения (6) кластеров по числу пор в них (в которую вместо $\vartheta_{in}(p)$ следует подставить $\vartheta_{out}(p)$), можно вычислить объем системы жидкость–пористое тело с первоначально полностью заполненным объемом пор при последующем понижении давления до значения p вблизи p_{out} :

$$\begin{aligned} V_{out}(p) &= \int_1^\infty nF(n, p) \vartheta_{out}(p) dn = \\ &= \vartheta_{out}(p) \varepsilon^{-1/\sigma} \frac{\gamma \left(-\frac{\tau-2}{\sigma}, \varepsilon \right)}{\gamma \left(-\frac{\tau-1}{\sigma}, \varepsilon \right)}, \\ \varepsilon &= \frac{|\vartheta_{out}(p) - \vartheta_c|}{\vartheta_c}. \end{aligned} \quad (16)$$

Величина объема $V_{out}(p)$ (16) определяется вероятностью образования пустых при данном давлении пор и зависит от $|\vartheta_{out}(p) - \vartheta_c|$:

$$V_{out}(p) = V_{out}(p, |\vartheta_{out}(p) - \vartheta_c|).$$

Из соотношения (16) следует, что параметр ε уменьшается с уменьшением давления, а вблизи порога перколяции,

$$\varepsilon = \frac{|\vartheta_{out}(p) - \vartheta_c|}{\vartheta_c} \rightarrow 0,$$

величина V_{out} при $\tau > 2$ так же, как и величина заполненного объема (7), остается конечной:

$$V_{out} \approx A(\tau, \sigma, \vartheta_c) - B(\tau, \sigma, \vartheta_c) \varepsilon^{(\tau-2)/\sigma}.$$

Анализ показывает, что относительный объем способных освободиться от жидкости пор (15) можно представить в виде

$$\vartheta_{out}(p) \approx \int_{R_1(p)}^{R_2(p)} \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) dR. \quad (17)$$

Здесь $R_1(p)$ и $R_2(p)$ определяются из условия (12) обращения в нуль работы ($\delta A_0 = 0$) по образованию пустой поры [17]. В этом случае вероятность образования пустой поры радиусом $R_1(p) < R < R_2(p)$ отлична от нуля. Вытекание жидкости из пористого тела происходит в результате образования в нем кластеров из пустых пор. С другой стороны, анализ зависимостей $R_1(p)$ и $R_2(p)$ от внешнего давления p показывает, что небольшое уменьшение внешнего давления при

$$p < p_{0max} = \frac{2\delta\sigma}{R_n}$$

соответствует значительному изменению относительного объема способных освободиться от жидкости пор (17). Это приводит к тому, что при описании вытекания жидкости из пористого тела отличие нескейлинговой функции (6) от скейлинговой (7) становится существенным.

Дифференцируя выражение (16), можно вычислить характер поведения восприимчивости системы жидкость – пористое тело вблизи перколяционного перехода вытекания. Оказалось, что и в этом случае критический показатель восприимчивости определяется лишь критическим показателем вероятности образования бесконечного кластера

$$\lambda = \frac{\partial V_{out}}{\partial p} \approx |\vartheta_{in}(p) - \vartheta_c|^{\beta-2}.$$

Необходимо отметить, что работа δA_0 (12) образования пустых пор зависит не от суммы поверхностных энергий жидкости и границы раздела, а от их разности. Поэтому давление p_0 меньше, чем давление p_i . Вытекание, как и заполнение, также наступает при выполнении условия перколяционного перехода (15), но при давлении p_{out} меньшем, чем давление p_{in} .

Таким образом, явление гистерезиса в рассматриваемой системе связано с различными энергетическими барьерами развития флуктуаций заполнения

и вытекания несмачивающей жидкости, обусловленными различными начальными состояниями системы.

В соответствии с выражениями (13) и (4) давление p_0 изменяет знак и становится отрицательным для пор, радиус которых меньше значения R_0 , равного

$$R_0 = R_{min} \varphi^{1/3} \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} + 1 \right)^{1/2}. \quad (18)$$

Это значит, что энергетический барьер (12) образования пустых пор и вероятность вытекания (11) может быть близка к единице лишь при давлении меньше атмосферного, т. е. при создании разрежения. Поэтому в опытах, когда давление изменяют от атмосферного до давления $p > p_{in}$ и в дальнейшем понижают его до атмосферного, поры радиусом $R < R_0$ должны остаться заполненными. Относительный объем оставшейся жидкости можно вычислить в соответствии с (18) по формуле

$$V_0 = \int_0^{R_0} \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) dR. \quad (19)$$

Невытекание несмачивающей жидкости из пористого тела обусловлено тем, что в выражении (12) для пор малого радиуса ($R < R_0$) затраты энергии на создание менисков при образовании пустых пор не компенсируются энергией появления границы раздела газ – пористое тело в порах.

Выражения (8), (16), (19) использованы ниже для описания полученных экспериментальных данных (см. рис. 4–7). Объем системы при вытекании жидкости и объем оставшейся в пористом теле жидкости так же, как и объем системы при заполнении пористого тела, зависят от параметров σ , $\delta\sigma$, \bar{R} , δR и пористости φ . В проведенных опытах величина поверхностной энергии жидкости σ изменялась (уменьшалась) путем добавления к воде этиленгликоля. Для каждого пористого тела значения \bar{R} и φ брались из литературных источников [19, 20].

Сравнение экспериментальных данных для системы либерсорб 2У-8 – вода с известной величиной поверхностной энергии $\sigma = 72$ мДж/м² с зависимостями, рассчитанными по формулам (8), (16), (19), приведено на рис. 4а. При расчете зависимостей (8), (16) и величины объема (19) необходимо выбрать параметры δR и $\delta\sigma$. Измеренный удельный объем пор либерсорба 2У-8 составляет 0.38 см³/г (см. таблицу), в то время как исходный силикагель КСК-Г, поверхность которого модифицировалась для получения либерсорба 2У-8, имеет удельный объем пор 0.73 см³/г. После модификации КСК-Г радиус пор

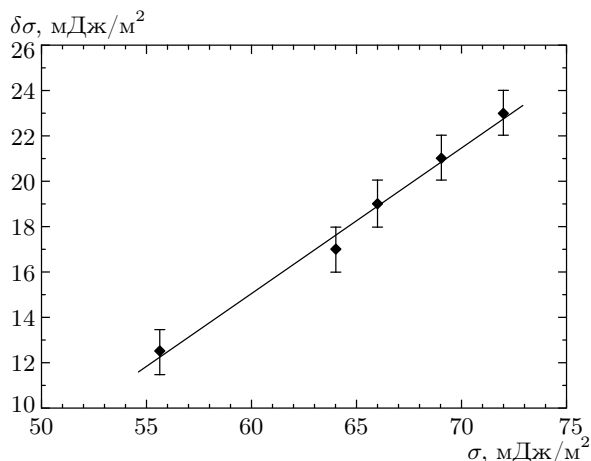


Рис. 8. Зависимость энергии образования поверхности жидкость–твердое тело от поверхностной энергии жидкости для пористого тела либерсорб 2У-8

уменьшается, что приводит к уменьшению среднего радиуса пор либерсорба 2У-8 по сравнению с табличным значением для КСК-Г, равным $\bar{R} = 4$ нм. Оценка величины \bar{R} на основании измеренного удельного объема пор либерсорба 2У-8 дает значение $\bar{R} \approx 3.3$ нм. Вместе с тем при модификации КСК-Г могут остаться заполненными молекулами модификатора малые поры. Поэтому для расчетов было выбрано среднее значение $\bar{R} = 3.6$ нм. Функция распределения пор по размерам для КСК-Г и либерсорба 2У-8 неизвестна, поэтому она была задана в виде распределения Гаусса с величиной среднего радиуса $\bar{R} = 3.6$ нм и полушириной распределения $\delta R = 0.4$ нм, характерной для пористых тел типа силикагелей и силохромов ($2\delta R/\bar{R} \approx 20\%$). Параметр $\delta\sigma$ выбирался так, чтобы обе зависимости $V_{in}(p)$ и $V_{out}(p)$ и величина объема оставшейся в пористом теле жидкости V_0 описывались в пределах ошибки опыта (см. рис. 4а). При этом величина $\delta\sigma$ оказалась равной 23 мДж/м².

При описании экспериментальных данных для либерсорба 2У-8 и смесей воды с этиленгликолем параметры пористого тела \bar{R} , δR , V_{por} , φ были приняты как известные из проведенных опытов с чистой водой. Величина поверхностной энергии раствора вода–этиленгликоль принималась равной в соответствии с известной зависимостью на рис. 1. Оказалось (см. рис. 4б, в), что теоретические зависимости объема системы при повышении давления $V_{in}(p)$ и объема при последующем понижении давления $V_{out}(p)$, а также вычисленная величина объема оставшегося в пористом теле раствора совпадают в

пределах ошибки опыта с экспериментальными данными для каждой концентрации этиленгликоля при значениях $\delta\sigma$, приведенных в таблице. Полученная таким образом зависимость $\delta\sigma$ от σ и концентрации этиленгликоля приведены на рис. 8. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации этиленгликоля и уменьшением σ величина $\delta\sigma$ также монотонно уменьшается. Такая зависимость позволяет объяснить причину уменьшения характерных давлений p_2 заполнения пористого тела и увеличение объема V_0 оставшейся в пористом теле жидкости при увеличении концентрации этиленгликоля.

В соответствии с формулой (5) выражение для давления p_i можно записать в виде

$$p_i = \frac{3\delta\sigma}{R}(1 - \eta) + \frac{3\sigma}{R}\eta. \quad (20)$$

Из выражения (20) следует, что при уменьшении величин σ и $\delta\sigma$ уменьшается величина p_i и в соответствии с выражением (5) величина критического давления p_{in} . Таким образом, уменьшение давления заполнения с ростом концентрации этиленгликоля обусловлено уменьшением величины работы δA , необходимой для флуктуационного заполнения пор.

Вместе с тем при увеличении концентрации увеличивается значение отношения $\sigma/\delta\sigma$ от 3.1 при $C = 0$ до 4.5 при $C = 60\%$. При этом в соответствии с формулой (18) увеличивается величина радиуса R_0 от 3.2 до 4.1 нм. Поскольку при гауссовом распределении пор по радиусам поры в основном имеют радиус в интервале от $\bar{R} - \delta R$ до $\bar{R} + \delta R$, а для пористого тела

$$R_{max} = \bar{R} + \delta R = 4.0 \text{ нм},$$

при концентрации $C = 60\%$ значение $R_0 > R_{max}$. Это означает, что для большинства пор становится меньше атмосферного величина давления, при котором работа флуктуационного образования пустой поры близка к нулю. Поэтому при концентрации $C = 60\%$ несмачивающая жидкость должна почти полностью остаться в пористом теле ($V_0 \approx 1$). Это и наблюдается для системы пористое тело–либерсорб 2У-8 и 60%-раствор этиленгликоля в воде.

Результаты сравнения теоретических зависимостей $V_{in}(p)$ и $V_{out}(p)$ и величины V_0 с экспериментальными данными для пористых сред силасорб С8, силасорб С18 и полисорб-1 и воды приведены на рис. 6, 7. Принятые при расчетах значения \bar{R} , δR , φ приведены в таблице, они соответствуют известным [19, 20] данным для этих пористых сред. Зависимости (8) и (17) описывают экспериментальные данные в пределах ошибки опыта. При этом полученные

значения $\delta\sigma$ даны в таблице. Особенностью систем силасорб С8, силасорб С18 и полисорб-1 – водные растворы этиленгликоля является полное невытекание жидкости после заполнения пористого тела и последующего снижения давления при любой концентрации этиленгликоля. Это связано с тем, что для воды и пористых тел силасорб С8, силасорб С18 и полисорб-1 значения радиуса R_0 , ограничивающего сверху размер пор, из которых может вытечь жидкость, оказались больше, чем максимальный радиус пор в их распределении (см. таблицу). Так, для системы силасорб С8 – вода значение

$$R_{max} = \bar{R} + \delta R = 5.5 \text{ нм},$$

величина $\sigma/\delta\sigma = 6.9$ и в соответствии с выражением (13) величина $R_0 = 7.6$ нм.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных показывает возможность количественного описания процесса заполнения – вытекания несмачивающей жидкости из пористого тела для исследованных систем на основе перколяционной теории с учетом энергетического барьера флуктуационного заполнения пор жидкостью и образования пустых пор при понижении давления. Проведенные эксперименты показали, что заполнение пористого тела происходит в малой окрестности вблизи перколяционного порога $\epsilon \ll 1$. При этом, в отличие от работы [17], для описания эксперимента использована нескейлинговая функция (6) распределения кластеров заполненных пор $F(n, p)$, учитывающая взаимодействие кластеров друг с другом и образование фрактальных кластеров произвольного размера. Оказалось, что в пределах погрешности эксперимента для исследованных пористых тел, состоящих из гранул конечного размера, учет таких кластеров в окрестности перколяционного перехода заполнения не оказывает существенного влияния на зависимость заполненного объема от давления $V_{in}(p)$ (рис. 9). Это связано с тем, что вероятность заполнения пористого тела (1) заметно отлична от единицы лишь в малой окрестности критического давления p_{in} , определяемого соотношением $\vartheta_{in}(p_{in}) = \vartheta_c$, и, следовательно, заполнение пористого тела происходит, как это следует из выражений (8) и (9), лишь в малой окрестности вблизи перколяционного порога. Из рис. 9 видно, что отличие использованной нескейлинговой функции (6) от скейлинговой проявляется при описании вытекания жидкости из пористого те-

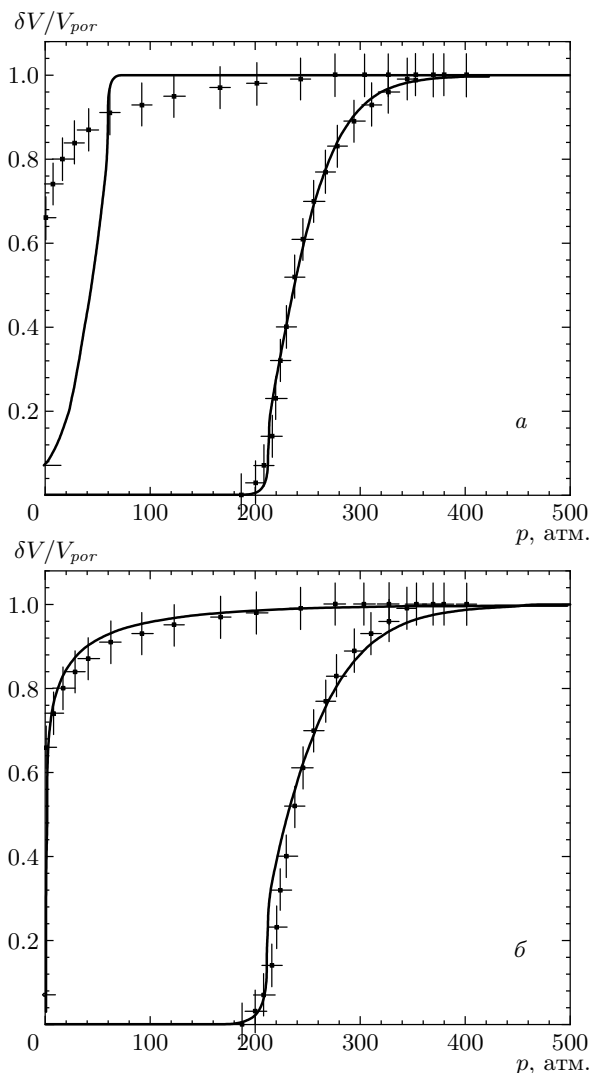


Рис. 9. Зависимости изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы либерсорб 2У-8 – вода (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по формулам (7), (14), (16) для скейлинговой функции распределения кластеров (а), для нескейлинговой функции распределения кластеров (б))

ла. Это связано с тем, что небольшое уменьшение внешнего давления при

$$p < p_{0max} = \frac{2\delta\sigma}{R_n}$$

соответствует значительному изменению относительного объема способных освободиться от жидкости пор, что приводит к необходимости учитывать при вытекании жидкости из пористого тела фрактальные кластеры пустых пор произволь-

ного размера, распределение которых описывается нескейлинговой функцией (6).

Таким образом, если скейлинговая функция позволила лишь качественно описать процесс заполнения–вытекания сплава Вуда из пористого тела — силохромов [17], то в данном случае имеет место количественное описание экспериментальных данных для исследованных систем жидкость–пористое тело. Подтверждением этого являются результаты, представленные на рис. 9, из которых следует неадекватность описания явлений заполнения–вытекания и гистерезиса с использованием скейлинговой функции распределения кластеров заполненных пор.

В рамках перколяционной теории с учетом энергетического барьера развития флуктуаций процесса заполнения–вытекания описывается явление невытекания несмачивающей жидкости из пористого тела без известных [9,12–14] предположений о специальной геометрии пространства пор. Оказывается, остаться заполненными при понижении давления энергетически выгодно для малых пор, для которых работа δA_0 изменяет знак, когда давление выхода жидкости меньше атмосферного. С энергетическими условиями достижения перколяционного перехода $\vartheta_{in,out} = \vartheta_c = 0.16$ связан и гистерезис процесса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из пористого тела.

Авторы выражают благодарность Л. А. Максиму за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Bogomolov, Phys. Rev. B **51**, 17040 (1995).
2. P. S. Grinchuk, Phys. Rev. E **66**, 016124 (2002).
3. R. Cafiero, G. Caldarelli, and A. Gabrielli, Phys. Rev. E **56**, 1291 (1997).
4. T. Naheiri, K. A. Ludwig, M. Anand et al., Separ. Sci. and Technol. **32**(9), 1589 (1997).
5. M. B. Rao and S. Sircar, J. Membr. Sci. **85**, 253 (1993).
6. В. Н. Богомолов, УФН **124**, 171 (1978).
7. В. Н. Богомолов, Поверхность **9**, 136 (1992).
8. M. B. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
9. M. Sahimi, Rev. Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
10. А. Ю. Фадеев, В. А. Ерошенко, РХЖ **39**, 93 (1995).
11. В. А. Ерошенко, А. Ю. Фадеев, ЖФХ **70**, 1482 (1996).
12. G. P. Matthews, C. J. Ridgway, and M. C. Spearing, J. Coll. and Interface Sci. **171**, 8 (1995).
13. J. Kloubek, J. Coll. and Interface Sci. **163**, 10 (1994).
14. C-Y. Park and S-K. Ihm, AIChE J. **36**, 1641 (1990).
15. П. Ж. Де Жен, УФН **151**, 620 (1987).
16. А. А. Абрикосов, Письма в ЖЭТФ **29**, 72 (1979).
17. В. Д. Борман, А. М. Грехов, В. И. Троян, ЖЭТФ **118**, 193 (2000).
18. K. Nakanishi, T. Matsumoto, and M. Hayatsu, J. Chem. Eng. Data **16**, 1 (1971).
19. Каталог фирмы «Хемапол», Чехия. Материалы для хроматографии (1997), с. 43.
20. К. И. Сакодынский, Л. И. Панина, Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии, Наука, Москва (1977).
21. Г. В. Лисичкин и др., Химия привитых поверхностных соединений, Физматлит, Москва (2003).
22. Справочник. Физические величины, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
23. D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC PRESS (1994).