



Геча Э.А., кандидат технических наук, ЗАО "Московское техническое бюро"
Ларин Ю.Т., кандидат технических наук, ОАО "ВНИИ КГ"



ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Молекулы воды, проникая в элементы кабельных конструкций, оказывают на них вредные воздействия как общего характера (ухудшение диэлектрических характеристик изоляции, снижение механической прочности оптических волокон), так и специфические (например, уменьшение плавучести специальных подводных кабелей).

Для того чтобы спрогнозировать и, возможно, уменьшить или устранить эти воздействия, разработчики кабелей помимо информации о характере влияния воды на свойства материалов должны иметь возможность *рассчитать* количество воды, поглощенное любым элементом произвольной конструкции в течение заданного промежутка времени. Для таких расчетов необходимо знать соответствующие *характеристики* материалов.

Согласно современным представлениям, которые базируются на выводах М.М. Михайлова [1], взаимодействие молекул воды с электроизоляционными материалами в наиболее полной мере характеризуется так называемыми "диффузионными константами" - коэффициентом проницаемости (влагопроницаемости) P , коэффициентом диффузии D и коэффициентом растворимости h .

В то же время при исследовании влияния воды (паров воды) на свойства материалов разные авторы используют различные термины и понятия - такие, как гигроскопичность, сорбция, адсорбция, водостойкость и др., отражающие их представления о предмете, а также сущность и условия экспериментальных исследований и соответствующих методик.

Постараемся прояснить ситуацию, предложить и обосновать

физически понятную модель поглощения молекул воды твердым диэлектриком (и прохождения их через диэлектрик), проанализировать роль и корректность использования "диффузионных констант", установить - максимально сузить - набор характеристик материалов, *необходимый и достаточный* для определения их водопоглощения.

Под "водопоглощением" здесь понимается не конкретная характеристика материала, определяемая экспериментально, а круг вопросов, связанных с захватом молекул воды из окружающей влажной среды и их дальнейшей "жизнью" внутри конструкции.

Влажной средой для определенности будем считать *воздух* с известной относительной влажностью (парциальным давлением водяных паров). Наличие вместо воздуха другого газа, а также погружение полимерного материала в *воду* не нарушают справедливость приводимых рассуждений.

Молекулы воды, *поглощенные твердым диэлектриком*, будем называть "влагой", несколько сузив сложившееся представление об этом понятии, широко используемом, но не имеющем определения в литературе. Необходимость специального термина для данного специфического состояния воды обусловлена тем, что оно отлично от известных *агрегатных* состояний воды - газообразного (пара), твердого (льда) и жидкого, то есть не обладает их характерными свойствами, например *давлением* (для пара).

Пусть тело первоначально было изолировано от водяных паров, и их концентрация в любой точке объема равнялась нулю. При помещении тела во влажную среду начинается процесс взаимодейст-

вия паров воды с поверхностью материала.

Не будем рассматривать здесь *химическое* взаимодействие. Диффузия при протекании химических реакций на поверхности составляет предмет *диффузионной кинетики*. Тщательное и всестороннее исследование этих процессов представлено в фундаментальной монографии Д.А. Франк-Каменецкого [2].

Не будем рассматривать также проникновение воды в материал через трещины, поры и капилляры. Ограничимся рассмотрением молекул воды, которые проникают *между* молекулами полимера. В соответствии с [1] этот процесс называется *активированной сорбцией*, в [3] предлагается *агсорбционный* механизм связи, в [4] процесс водопоглощения объясняется образованием *водородных* связей. Отвлечемся от используемой в настоящее время терминологии, тем более что в большинстве случаев используемые термины не определяются корректно через *известные* (более общие) понятия и не раскрывают *механизма* взаимодействия паров воды с поверхностью диэлектрика.

Например, в [5] утверждается, что "объемное поглощение влаги материалом, происходящее путем диффузии, является частью сорбции и называется адсорбцией". Такие определения, естественно, могут запутать читателя.

Будем руководствоваться только экспериментально установленным явлением: масса твердого образца во влажной среде с течением времени определенным образом возрастает, то есть образец поглощает (растворяет, захватывает) молекулы воды в определенном количестве.

Представим процесс внедрения молекул воды в диэлектрик в виде двух этапов:

1) установление на *поверхности* твердого материала *равновесной* концентрации влаги, соответствующей состоянию равновесия поверхности материала с окружающей влажной средой;

2) *диффузия* влаги от поверхности в объем материала.

Говоря о влаге на поверхности материала, мы подразумеваем не поверхностный слой *конденсированной* воды, а молекулы воды, внедренные в поверхностный слой диэлектрика между его молекулами.

Вне зависимости от *механизма* захвата молекул воды поверхностью материала этот процесс является "быстрым", так как состоит в *заполнении* энергетических вакансий в тонком поверхностном слое быстрыми (и свободными) молекулами водяного пара. Частота "бомбардировки" 1 см^2 поверхности составляет $\sim 10^{20}$ Гц.

Покажем это. Представим давление p водяных паров в виде

$$p = \frac{(2m\bar{v})n}{\xi}$$

где m и \bar{v} - масса и средняя квадратичная скорость молекулы водяного пара.

$(2m\bar{v})$ - изменение импульса молекулы при столкновении с поверхностью,

n - количество столкновений за 1 с молекул водяного пара с поверхностью площадью S .

Масса молекулы воды равна

$$m = M/N_A = 2.99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

где $M = 18 \text{ кг/кмоль}$ - молярная масса,

$N_A = 6.02 \cdot 10^{26} \text{ 1/кмоль}$ - число Авогадро. Значение средней квадратичной скорости при нормальной температуре T найдем из соотношения:

$$\bar{v} = \sqrt{3RT} = \sqrt{3 \cdot 461 \cdot 293} = 636 \text{ м/с},$$

где $R = 461 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$

- газовая постоянная для водяного пара.

Выражая из формулы для давления частоту n соударений молекул с поверхностью площадью $S=1 \text{ см}^2$, получим для давления p , соответствующего диапазону влажности $(10 \div 100)\%$ и температуре 20°C ,

$$n = \frac{pS}{2m\bar{v}} = \frac{(2.3 \cdot 10^2 \div 2.3 \cdot 10^3) \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 2.99 \cdot 10^{-26} \cdot 636} \approx (10^{20} \div 10^{21}), \text{ Гц/см}^2.$$

Толщина поверхностного слоя, взаимодействующего с водяным паром, имеет порядок эффективного диаметра молекулы воды. На больших расстояниях молекулы водяного пара, находящиеся в воздухе, с молекулами твердого диэлектрика не взаимодействуют.

Таким образом, на поверхности материала достаточно быстро устанавливается равновесная концентрация влаги, соответствующая состоянию равновесия поверхности с окружающей средой.

Разность концентраций влаги на поверхности и в объеме диэлектрика обуславливает *диффузию* молекул воды внутрь конструкции. Диффузия представляет собой *процесс выравнивания* концентрации влаги в объеме диэлектрика.

Диффузия является медленным процессом по сравнению с поглощением водяных паров поверхностью и установлением на ней равновесной концентрации, так как представляет собой движение *связанных* молекул воды, требующее *многократного* преодоления потенциальных барьеров значительной высоты.

Диффузия от поверхности внутрь материала будет осуществляться до тех пор, пока концентрация влаги во всем объеме диэлектрика не станет одинаковой и равной концентрации на поверхности. Уход молекул с поверхности внутрь диэлектрика "мгновенно" компенсируется захватом новых молекул из воздуха, так что в течение всего про-

цесса концентрация на поверхности остается постоянной и соответствует состоянию устойчивого равновесия поверхности с окружающей средой при данных условиях.

С точки зрения *термодинамики* рассмотренный процесс водопоглощения представляется нам следующим образом.

Существуют две тенденции, характеризующие стремление тела или замкнутой системы тел к состоянию равновесия: *возрастание энтропии* и *уменьшение внутренней энергии*.

В установлении на *поверхности* твердого диэлектрика равновесной концентрации задействованы обе эти тенденции.

Стремление замкнутой системы (поверхности материала - пары воды, содержащиеся в воздухе) к минимуму внутренней энергии проявляется в поглощении свободных молекул воды поверхностью. Это связано с тем, что при переходе молекул воды из газообразного в связанное состояние их энергия *уменьшается*.

В то же время поглощение молекул воды диэлектриком связано с уменьшением "степени их свободы" и перемещением из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией, что противоречит стремлению системы к максимуму энтропии (в дальнейшем будет показано, что для большинства полимеров концентрация поглощенных паров воды в десятки раз превышает концентрацию паров воды в воздухе).

Таким образом, взаимодействие поверхности диэлектрика с водяными парами направляется двумя противоположными "силами": стремление к уменьшению внутренней энергии способствует поглощению молекул воды, стремление к максимуму энтропии ограничивает этот процесс. Равновесная концентрация на поверхности диэлектрика есть результат компромисса между энергией и энтропией. Мерой этого компромисса является стремление системы к минимуму свободной энергии $F=U-TS$ (U - внутренняя энергия, S - энтропия, T - абсолютная температура).

Вторая составляющая процесса водопоглощения - *диффузия* (наряду с явлениями теплопроводности и внутреннего трения, связанных с выравниванием соответственно температур и скоростей одних элементов системы по отношению к другим) отражает стремление системы (влага - твердый диэлектрик) к состоянию равновесия,

переход в которое состоит в *возрастании энтропии* (внутренняя энергия при этих процессах не меняется). Максимальное значение энтропии соответствует состоянию равновесия, при котором *диффузия прекращается*.

Установим, какие характеристики твердых диэлектриков необходимы и достаточны для определения рассмотренных выше процессов водопоглощения и какую роль играют "диффузионные константы" D , h и P .

Коэффициент диффузии D ($m^2/c, cm^2/час$)

В соответствии с основным законом диффузии плотность j потока вещества, то есть масса вещества, проходящая за единицу времени через единицу площади, прямо пропорциональна отрицательному градиенту концентрации:

$$j = -D \frac{dc}{dr}$$

где $\frac{dc}{dr}$ - градиент концентрации, D - коэффициент диффузии.

Таким образом, "движущей силой" диффузии является градиент концентрации. Свойство материала пропускать с большей или меньшей скоростью диффундирующие молекулы характеризуется *коэффициентом диффузии D* .

Если концентрация во всех точках объема одинакова, то диффузия (направленное движение) частиц отсутствует. Это, естественно, не "отменяет" теплового движения молекул воды, которые беспорядочно перемещаются в потенциальных силовых полях, создаваемых молекулами твердого материала, а означает лишь отсутствие преимущественного направления такого движения.

Коэффициент растворимости h ($кг/(m^3 \cdot Па)$; $г/(cm^3 \cdot тор)$)

Коэффициент растворимости h , по существу, определяет закон Генри, установленный при изучении процессов растворения газов в жидкостях:

$$C_n = hp, \tag{1}$$

где C_0 - установившаяся (максимальная) концентрация растворенного газа,

p - давление (парциальное) газа над поверхностью жидкости.

В [1] область действия закона распространяется также на неполярные и слабо полярные полимеры. Другие авторы для описания процесса растворения паров воды в твердых полимерах используют закон Генри по умолчанию (см. например [5,6]). В полярных полимерах при высокой относительной влажности предлагается определять концентрацию растворенных паров воды по формуле [5]:

$$C_p = hp^n \tag{2}$$

где $n > 1$.

Таким образом, согласно современным представлениям коэффициент растворимости h характеризует способность твердых диэлектриков растворять пары воды и дает возможность при помощи закона Генри (1) или соотношения (2) определять максимальную концентрацию поглощенной влаги.

Отметим *очевидные* недостатки использования коэффициента растворимости h в данном качестве:

1). С точки зрения русского языка "коэффициент растворимости" какого-либо материала характеризует его способность *растворяться*, в то время как в действительности речь идет о способности материала *растворять* (поглощать) молекулы воды. В этом смысле первоначаль-

ное значение понятия "растворимость", применительно к способности газов растворяться в жидкостях, например в воде, вполне корректно.

2). *Размерность* коэффициента растворимости (а значит, и зависимость от системы единиц) лишает наглядности исследование водопоглощения материалов, затрудняет анализ их свойств, иногда приводит к ошибочным выводам. Например, в [1] утверждается, что "количество поглощенной влаги для неполярных полимеров ничтожно, величина h обычно не превышает $10^{-4} г/(cm^3 \cdot тор)$." В действительности коэффициент растворимости

$$h = 1.275 \cdot 10^{-1} \frac{кг}{m^3 \cdot Па} = 1.7 \cdot 10^{-5} \frac{г}{cm^3 \cdot тор}$$

(для полистирола, одного из наименее поглощающих материалов, см. [1]) означает по закону Генри концентрацию поглощенной влаги $C_0 = hp = 298 г/m^3$, где $p = 2.338 кПа$ - давление водяных паров при температуре воздуха $20^\circ C$ и влажности 100% [1].

В воздухе при этих условиях содержится $17.3 г/m^3$ водяных паров [7], что в *17 раз меньше* установившейся концентрации в полистироле. Водопоглощение полистирола, рассчитанное *не по закону Генри*, (см. ниже) еще больше: $C_0 = 1575 г/m^3$.

3). Определение концентрации поглощенной влаги в полярных полимерах по формуле (2) *практически невозможно* в силу проблем, связанных с ее размерным характером.

Указанные недостатки не сложно исправить представлением коэффициента растворимости в безразмерном виде.

Такая возможность заложена в самом законе Генри (1), где в левой части - концентрация растворенных водяных паров C_0 , в правой - произведение коэффи-

циента растворимости h на парциальное давление p паров воды, содержащихся в воздухе. Так как давление газа однозначно связано с его концентрацией (плотностью) C , закон Генри можно представить в виде:

$$C_p = AC,$$

где параметр A играет роль безразмерного коэффициента растворимости.

Приведем необходимые пояснения и обоснования.

Выразим давление p в законе Генри (1) через другие параметры, воспользовавшись *уравнением состояния идеального газа*:

$$pV = mRT, \quad (3)$$

где p , V , T , m - давление, объем, температура и масса газа,

R - газовая постоянная, зависящая от природы газа.

Представляя (3) в виде

$$p = \frac{m}{V} RT = CRT, \quad (4)$$

где C - плотность, или концентрация газа,

и подставляя (4) в (1), получим:

$$C_p = AC, \quad (5)$$

где $A = RTh$.

Концентрация C водяных паров в воздухе при данной температуре однозначно определяется относительной влажностью W ($W=0 \div 1$):

$$C = WC_s$$

где C_s - концентрация насыщения, соответствующая 100-процентной влажности ($W=1$).

Поэтому формулу (5) можно записать в виде:

$$C_p = AC \cdot W. \quad (6)$$

В комментариях к уравнению состояния обычно утверждается, что оно строго выполняется только для *идеального газа*, является хорошим приближением для реального газа и неприменимо в случае пара (см. например [7]).

В действительности это утверждение справедливо, если рассматривается функциональная зависимость $p = f(V, T)$ при постоянной массе m газа.

Например, изотерма пара тем больше отличается от изотермы идеального газа, чем ближе находится пар к состоянию насыщения (чем ниже его температура). В состоянии насыщения изотерма пара параллельна оси V , то есть уменьшение объема пара не приводит к повышению давления (оно не может быть выше давления насыщенного пара), а вызывает конденсацию части пара.

Если же речь идет о функциональной зависимости $p = f(m)$ при постоянных объеме V и температуре T газа, то водяной пар можно рассматривать как идеальный газ, так как процесс конденсации пара в данном случае не имеет значения (рассматриваются масса и давление *газа*), а малая плотность (концентрация) водяного пара позволяет пренебречь взаимодействием и размерами молекул.

Например, азот и кислород считаются идеальными газами при плотностях, соответствующих нормальным условиям [8]. Их плотности (при 0°C) равны соответственно 1.25 и 1.47 кг/м³, в то время как плотность насыщенного водяного пара при 100°C составляет 0.88 кг/м³ [7], то есть водяной пар в этом смысле является "еще более идеальным газом", чем азот и кислород.

Таким образом, уравнение (4) может быть с полным основанием применимо и для пара.

Назовем безразмерный параметр A , характеризующий отношение максимальной концентрации насыщения в "твердом" слое к концентрации C паров воды в окружающем воздухе, *предельным поглощением* (absorption) материала при данной температуре.

Для описания процесса растворения газов в жидкостях этот же параметр целесообразно использовать в качестве *предельной растворимости* газов.

В таблице 1 приведены значения предельного поглощения для некоторых материалов, вычисленные с использованием опубликованных данных для коэффициента растворимости этих материалов. В этой же таблице приведены значения пре-

дельного поглощения для полистирола и полиметилметакрилата, полученные на основании *кривых поглощения* (см. рис. 1) *без использования* закона Генри, а также вычисленные с использованием данных [9].

Кривые поглощения рис. 1 построены на основании представленной в [1] зависимости

$$\frac{\Delta G}{G} = f(t),$$

где ΔG - масса поглощенной образцом воды, а G - масса сухого образца.

Очевидно, что ординаты кривых поглощения представляют собой отношение

$$\left| \frac{\bar{C}}{C} \right|$$

где \bar{C} - средняя концентрация поглощенных паров воды, а C - концентрация водяных паров в воздухе при данной температуре.

Действительно, отношение

$$\frac{\Delta G \cdot \rho}{G \cdot C}$$

можно представить как

$$\frac{\Delta G \cdot \rho}{G \cdot C} = \frac{\Delta G / V}{C},$$

где $V = \frac{G}{\rho}$ - объем образца,

$$\Delta G / V = \bar{C}$$

Ординаты горизонтальных участков кривых представляют собой *предельное поглощение* A материалов.

Длительность испытаний должна обеспечивать получение кривых поглощения в области насыщения или, по крайней мере, возможность вычисления с достаточной точностью их горизонтальных асимптот (как видно из рис. 1, кривая поглощения для полиуретана не дает возможности определить его предельное поглощение).

Таким образом, для любой влажности окружающего воздуха *предельное поглощение* A

твердого диэлектрика позволяет определить по формуле (5) или (6) равновесную концентрацию на его границе (равную концентрации насыщения C_0).

На случай эксплуатации диэлектрика в воде распространяется приведенное в [1] утверждение, что водопоглощение при этом соответствует условиям 100-процентной влажности воздуха. Однако, учитывая противоречивые мнения, приведенные в литературе на этот счет, большего доверия, на наш взгляд, заслуживают прямые экспериментальные исследования. Так как понятие "предельное поглощение" $A = C_0/C$ в этом случае не имеет смысла, для определения равновесной концентрации C_0 следует использовать кривые поглощения, на которых по оси ординат вместо отношения C/C_0 отложена средняя концентрация

$$\bar{C} = \frac{\Delta G \cdot \rho}{G}$$

Ордината горизонтального участка зависимости $\bar{C} = f(t)$ и будет представлять собой равновесную концентрацию C_0 на границе диэлектрика.

В таких же координатах следует строить кривые поглощения для тех материалов, для которых предельное поглощение зависит от влажности окружающей среды.

Как видно из таблицы 1, предельное поглощение A рассмотренных диэлектрических материалов существенно превышает 1, то есть диэлектрики активно поглощают воду из воздуха, так что их "влажность" может в десятки и сотни раз превышать влажность воздуха (если под "влажностью" понимать концентрацию влаги).

Из таблицы видно также, что значения предельного поглощения для полистирола и полиметилметакрилата, вычисленные с использованием коэффициента растворимости и закона Генри, существенно меньше значений, вычис-

№	Материал	Коэффициент растворимости h , $10^{-4} \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{Па)}$	Предельное поглощение A	
			с использованием коэффициента растворимости: $A = RTh$	на основании кривых поглощения (рис. 1) и данных [9]
1	Полиэтилен	1,66÷11,2	22÷151	-
2	Полистирол	0,51÷4,2	7÷57	91
3	Политетрафторэтилен	0,94÷1,2	13÷16	-
4	Полиметилметакрилат	2,47÷9,75	33÷132	1040
5	Поливинилхлорид	9,94÷42	134÷567	-
6	Полиуретан	39,7÷52,5	536÷709	-
7	Поликапролактан	37÷150	500÷2026	-
8	Кремнийорганическая резина	50÷60	675÷810	-

Значения коэффициента растворимости h в настоящей таблице охватывают диапазон возможных значений, приведенных в работах [1,5]. Значение газовой постоянной принято равным $R = 461 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ [7]

Таблица 1. Предельное поглощение некоторых материалов при температуре 20°C.

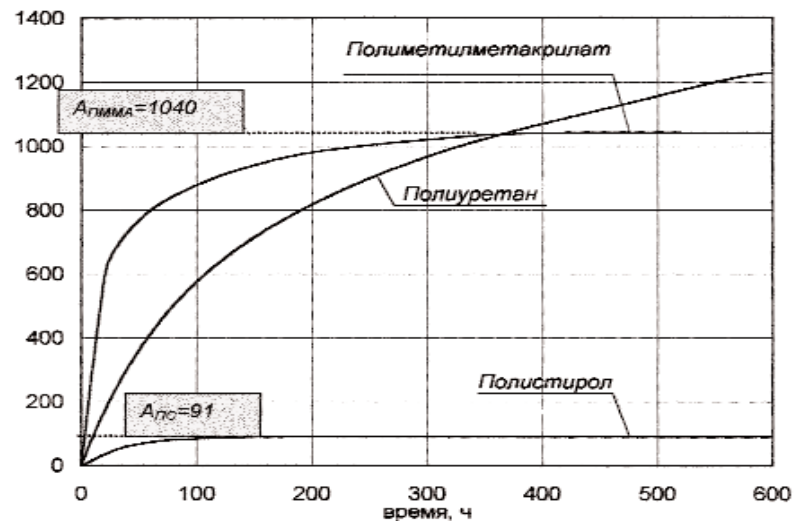


Рис. 1. Кривые поглощения некоторых полимеров - зависимость средней относительной концентрации поглощенной воды \bar{C}/C от времени выдержки во влажной среде при температуре 20°C (построены на основании приведенных в [1] зависимостей $\Delta G/G = f(t)$ при влажности воздуха 98%):

ΔG и G - массы поглощенной воды и сухого образца, ρ - плотность образца, C - концентрация водяных паров в окружающем воздухе.

ленных на основании данных [9], и совпадающих с ними значений, полученных непосредственно из *кривых поглощения*. Обращает на себя внимание также большой разброс значений коэффициентов растворимости, приведенных в литературе для одних и тех же материалов.

На наш взгляд, для исследования водопоглощения твердых диэлектриков большее доверие должен вызывать прямой экспериментальный метод (кривые поглощения) по сравнению с косвенным методом на основе использования закона Генри, который, во-первых, требует предварительного определения коэффициента растворимости h (в большинстве случаев вычисляется через другие "диффузионные константы" P и D), во-вторых, имеет ограниченное применение (только для непolarных диэлектриков - в соответствии с [1]).

Коэффициент проницаемости (влагопроницаемости) P

Коэффициент проницаемости, или коэффициент влагопроницаемости (или влагопроницаемость) P характеризует прохождение паров воды сквозь диэлектрик в *стационарном* (установившемся) режиме и определяется в соответствии с [10] как

$$P = \frac{m \cdot h}{\Delta p \cdot S \cdot t}$$

где m - масса воды, проходящей за время t сквозь участок поверхности площадью S слоя материала толщиной h под действием разности давлений Δp водяных паров с двух сторон слоя.

Размерность коэффициента проницаемости $[P] = c$. В [5] приводится полусокращенный вариант размерности:

$$[P] = \text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$$

Принято считать, что эта характеристика должна ис-

пользоваться в электроизоляционной и кабельной технике для расчета количества паров воды, проходящих через элементы конструкций: оболочек кабелей, компаундных заливок, лаковых покрытий деталей и т.д.

В действительности коэффициент влагопроницаемости имеет практическое значение только для анализа проницаемости мембран - пленок толщиной $\sim (10^{-2} \div 10^{-3})$ мм, для которых не важно *время установления стационарного режима*, ввиду его (времени) скоротечности.

Для исследования элементов кабельных, а также любых изоляционных конструкций коэффициент проницаемости бесполезен, потому что в таких конструкциях практически никогда не реализуется *стационарный режим*, при котором через изоляцию или оболочку протекает постоянный во времени поток влаги (при отсутствии их *внутренних источников*).

Исключение могут составить полые трубки и пленки, у которых обе поверхности взаимодействуют с окружающим воздухом и находятся в условиях постоянного во времени перепада влажности.

Типичные условия эксплуатации изделия, например кабеля, при которых в конструкции существует направленный поток влаги, состоит в помещении "сухого" кабеля во влажную среду. При этом кабель поглощает из воздуха воду до тех пор, пока ее концентрация во всем объеме не станет одинаковой, после чего процесс диффузии, или выравнивания концентрации *заканчивается* (см. рис. 2). Сам процесс выравнивания, по определению, является *нестационарным* (радиальный градиент концентрации, определяющий плотность потока, в

любой точке конструкции кроме оси кабеля изменяется в течение всего времени диффузии).

Наличие воздушных полостей в кабеле не меняет погоду, так как не обеспечивает постоянства перепада влажности между окружающей средой и внутренней полостью.

При помещении "мокрого" кабеля в сухую среду мы также имеем нестационарный режим выравнивания (уменьшения) концентрации влаги в конструкции до установления ее равновесного значения, соответствующего устойчивому состоянию системы (поверхность кабеля - пары воды в воздухе).

Некоторый теоретический интерес может представлять то обстоятельство, что коэффициент проницаемости материалов зависит от *формы* их поверхности. То есть при одинаковых значениях перепада давления, площади поверхности и толщины слоя образцы одного и того же материала, но разной формы будут пропускать разное количество паров воды. Например, можно пока-

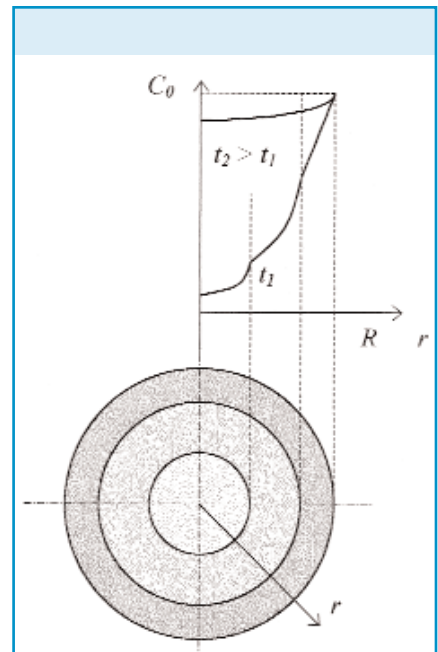


Рис. 2. Распределение концентрации влаги в трехслойном цилиндре.

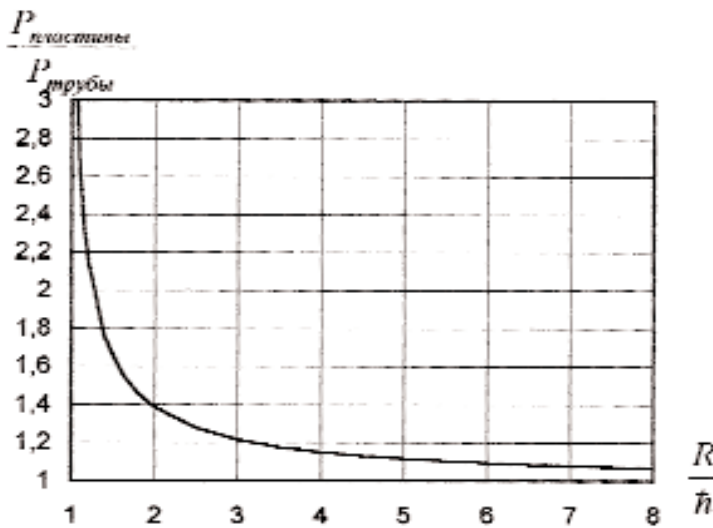


Рис. 3. Зависимость отношения коэффициентов проницаемости материала в виде пластины и полый трубы от параметра R/h (R - внешний радиус трубы, h - толщина пластины и стенки трубы).

зять, что отношение коэффициентов проницаемости материала в виде пластины и полый трубы имеет вид:

$$\frac{P_{\text{плоскости}}}{P_{\text{трубы}}} = \frac{R}{h} \ln \frac{R}{R-h}$$

где h - толщина пластины и стенки трубы,

R - внешний радиус трубы.

Зависимость

$$P_{\text{плоскости}} / P_{\text{трубы}} = f(R/h)$$

приведена на рис. 3, из которого следует, что при $R/h > 4$ "эффектом формы" можно пренебречь с погрешностью менее 15%. При расчете толстостенных труб, если используется значение коэффициента проницаемости, полученное для плоского образца, учет данной поправки может быть целесообразным.

Выводы

1). Водопоглощение твердых диэлектриков состоит из двух термодинамически разных процессов: быстрого установления равновесной концентрации влаги на поверхности и ее медленной диффузии от поверхности в объем диэлектрика до полного выравнивания концентрации во всем объеме.

В этом смысле неверно говорить о "диффузии паров воды из воздуха в диэлектрик", так как диффузия - это, по определению, движение частиц из области большей в область меньшей концентрации, а при поглощении паров воды большинством полимерных материалов происходит движение молекул воды в противоположном направлении (при установлении равновесной концентрации на поверхности).

2). Если диэлектрик имеет две поверхности, взаимодействующие с воздухом различной влажности (трубки, пластины и т.д.), то реализуются условия для прохождения паров воды из воздуха большей влажности в воздух меньшей влажности сквозь диэлектрик. Данный процесс также сводится к рассмотренным двум:

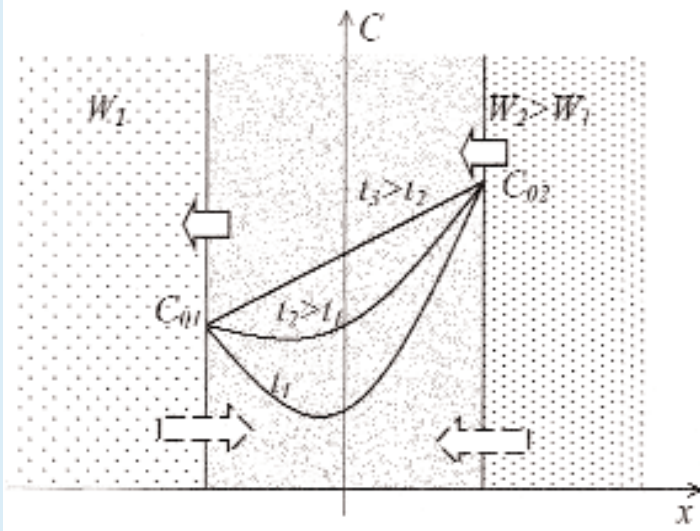


Рис. 4. Распределение концентрации влаги по толщине диэлектрической пластины при разной влажности W по обе стороны пластины (прямая, соответствующая времени t_3 , характеризует распределение концентрации при стационарном режиме): нижние стрелки (штриховая линия) показывают направление движения воды в моменты времени $t < t_3$, верхние стрелки (сплошная линия) показывают направление движения воды при $t > t_3$.

установлению равновесной концентрации влаги на каждой поверхности и последующей диффузии из области большей в область меньшей концентрации (сначала от каждой поверхности в объем диэлектрика, затем от поверхности с большей концентрацией к поверхности с меньшей концентрацией и в воздух, см. рис. 4). То есть способность материала поглощать пары воды и пропускать их сквозь себя - это не две разные характеристики материала (как указывается, например, в [10]), а две особенности одного и того же процесса.

3). Рассмотренные процессы водопоглощения твердых диэлектриков (в том числе прохождение влаги сквозь диэлектрик) определяются двумя характеристиками: *предельным поглощением* A , характеризующим равновесную концентрацию на поверхности (равную концентрации насыщения), и *коэффициентом диффузии* D , характеризующим скорость выравнивания концентрации в объеме диэлектрика.

Безразмерный параметр A наглядно определяет поглощающую способность материала, показывая, во сколько раз максимальная концентрация поглощенной воды больше концентрации водяных паров в воздухе при данных условиях.

Для случая эксплуатации диэлектрика в воде вместо предельного поглощения A следует использовать непосредственно измеренное значение *равновесной концентрации* C_0 на поверхности.

Таким образом, две указанные характеристики являются *необходимыми и достаточными* для решения нестационарной задачи водопоглощения, позволяя *рассчитать* концен-

трацию влаги в любой точке конструкции (а также количество воды, поглощенное любым элементом конструкции) в любой момент времени. Расчет многослойной произвольной конструкции является актуальной задачей, которая в настоящее время нами решается.

4). *Коэффициент влагопроницаемости* P не имеет практического значения для электроизоляционной и кабельной техники, поскольку характеризует только практически не реализуемый *стационарный* режим прохождения воды через диэлектрик, причем этот режим, например для пластин или труб, как и любой другой, может быть рассчитан при помощи параметров A (C_0) и D .

5). Предельное поглощение A или равновесную концентрацию C_0 следует определять из кривых поглощения, построенных в соответствующих координатах - $\bar{C}/C = f(t)$ или $\bar{C} = f(t)$, при необходимости используя формулы (5), (6)).

Очевидно, что объем экспериментальных данных, приведенный в таблице 1, особенно учитывая их значительный разброс, не достаточен. Актуальной является задача прямого экспериментального определения указанных характеристик, а также коэффициента диффузии для всего многообразия используемых диэлектриков, в том числе для отдельных марок одного и того же вида материала. В настоящее время в отделе оптических кабелей ВНИИКП такая работа проводится.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов М.М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М.-Л., Государственное энергетическое издательство, 1960.

2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987.

3. Лыков А.В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М.-Л., Госэнергоиздат, 1956.

4. Михайлов Г.П., Артюхов А.И., Борисов Т.И. Сорбция воды полимерами и ее влияние на диэлектрические свойства. - В кн.: Проблемы влагозащиты приборов и элементов радиоэлектронной аппаратуры. Л., Ленинградский дом научно-технической пропаганды, 1967.

5. Маслов В.В. Влагостойкость электрической изоляции. М., Энергия, 1973.

6. Эрлих И.М. Оценка влагостойкости прессконпозиций по влажностным константам. М., Изд-во ЦИТЭИ, вып. 3, № М-60-20/3, 1960.

7. Кухлинг Х. Справочник по физике: пер. с нем. М., Мир, 1982.

8. Китайгородский А.И. Введение в физику. М., Наука, 1973.

9. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М., Химия, 1981.

10. Богородицкий Н.П. и др. Электротехнические материалы. Л., Энергия, 1977.

