

II. НЕСТАТИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЛАЖНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

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

**Украинский государственный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 62, г. Киев, 252000, Украина*

Зависимости диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от частоты ν и температуры T позволяют выяснить механизмы поляризации, характер диэлектрических потерь, а также определить частоту колебаний релаксирующих заряженных частиц, их энергию релаксации, время релаксации, распределение времен релаксации и др. Следовательно, зависимости ε' и $\operatorname{tg} \delta$ от ν и T не менее тесно связаны со структурой материала, чем статическое значение диэлектрической проницаемости ε для разных влагосодержаний [1]. Поэтому изучение электрических свойств влажных дисперсных и полимерных систем проводится в трех направлениях: исследуются зависимости ε' и $\operatorname{tg} \delta$ тела от влагосодержания, частоты электрического поля и температуры. Но, учитывая то, что дебаевская поляризация адсорбированной влаги в области комнатных температур очень слабо зависит от температуры, более целесообразно исследовать зависимость нестатических диэлектрических свойств не от температуры, а от влагосодержания и частоты приложенного электрического поля.

Для работы абсолютного большинства влагомеров используется радиоволновый диапазон, поскольку при более высоких частотах выделяется значительная тепловая мощность, которую можно вычислить по известной формуле

$$P = 5,55 \cdot 10^{-7} E^2 \nu \varepsilon' \operatorname{tg} \delta.$$

Это обстоятельство приводит к изменению всех начальных свойств влажных тел. Поэтому для конструирования и градуировки электрических влагомеров, важность построения которых чрезвычайно актуальна в связи с обеспечением автоматического контроля и регулирования влагосодержания, от которого не в меньшей мере, чем от температуры, зависит качество готовой продукции, как раз и используют радиочастотный диапазон. Для этого необходимо знать зависимости электрических свойств влажного тела от влагосодержания, частоты (длины волны λ), температуры, химического состава, плотности, пористой структуры, характера распределения влаги и т.д. Такие зависимости могут быть получены в большинстве случаев только эмпирически, поскольку единого способа градуировки влагомера даже для одного вида дисперсного или полимерного тела, но с различной историей, получить невозможно.

Известно, что при фиксированной частоте для влажных тел вид кривых $\varepsilon'(W)$ и $\operatorname{tg} \delta(W)$ существенно изменяется с увеличением влагосодержания. Тем не менее, литературные данные, как правило, относятся к исследованию отдельных тел без достаточно полной характеристики их дифференциальных водоудерживающих свойств и пористой структуры. Работы выполнены в узких интервалах влагосодержаний и для случайных частот электрического поля. Это не дает возможности систематизировать имеющийся материал о влиянии форм связи и состояний влаги на электрические свойства влажных дисперсных и полимерных материалов.

Систематические исследования электрических свойств различных марок силикагелей, как наиболее характерных представителей основных типов синтетических неорганических полимерных тел и одновременно модельных капиллярно-пористых тел [1, 2], позволяют получить нужную информацию для установления наиболее важных закономерностей влияния не только величин влагосодержания, но и форм связи и состояний поглощенной влаги на электрические параметры типичных неорганических полимерных тел. Это заслуживает особого внимания при обеспечении влагостой-

кости радиоэлектронной аппаратуры [3] и в связи с дальнейшей интенсификацией процессов гигро- и гидротермической обработки различных материалов. Учитывая, что удовлетворительные теоретические формулы для вычисления электрических параметров влажных тел практически отсутствуют, надежные сведения об их электрических свойствах в радиодиапазоне можно получить только опытным путем. Объяснение характера экспериментальных зависимостей $\varepsilon'(W)$ и $\operatorname{tg} \delta(W)$ для силикагелей впервые наиболее полно было дано в [4], где было указано на существенное различие в ходе этих кривых для тонкопористых и широкопористых силикагелей. Тем не менее вопрос о влиянии форм связи влаги на электрические свойства увлажненных силикагелей этим автором, как и другими, не рассматривался.

Для получения экспериментальных зависимостей $\varepsilon'(W)$ и $\operatorname{tg} \delta(W)$ силикагелей использовалась методика и модернизированные установки, предложенные в [5]. Получение этих зависимостей проводилось в диапазоне длин электромагнитных волн 6000 – 3 м с использованием специального конденсатора, конструкция и размеры которого отвечали физическим свойствам исследуемых тел, условиям и методике осуществляемых измерений, используемой аппаратуре. Исследование зависимости удельного сопротивления $\rho(W)$ увлажненных силикагелей выполнено с помощью моста переменного тока Р-38, который питался от генератора ЗГ-10. Границы измерений моста были расширены до 3,3 МОм. Погрешности измерений находились в границах $\pm 1,5\%$. Измерения проведены на частоте 1 кГц с целью предотвращения явления поляризации электродов. Результаты измерений были стабильны во времени. Все измерения проведены при 293 К.

В качестве модельных образцов исследования использовались синтетические неорганические полимеры – силикагели, которые достаточно полно представляют эталонный ряд капиллярно-пористых сорбентов состава $\text{Si} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: КСК (широкопористый), КСС-4 (среднепористый), КСМ-5 (тонкопористый), КСМ-6п (ультрапористый). Их дифференциальные водоудерживающие свойства и основные характеристики пористой структуры представлены в [2].

Экспериментальные данные в виде кривых зависимостей $\varepsilon'(W)$ и $\operatorname{tg} \delta(W)$ для длин волн 6000, 400, 40, 20 м и $\rho(W)$ представлены лишь для силикагеля КСК-2 (рис. 1) и силикагеля КСМ-6п (рис. 2). Для остальных двух силикагелей эти зависимости аналогичны.

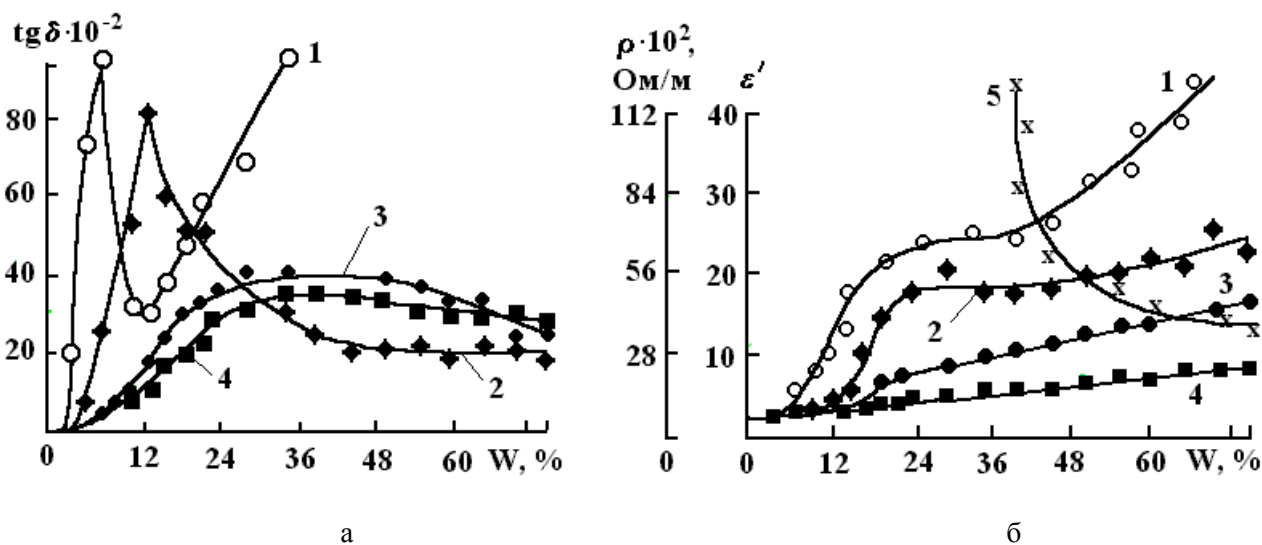


Рис. 1. Зависимость электрических свойств силикагеля КСК-2 от влагосодержания: а – $\operatorname{tg} \delta(W)$; б – $\varepsilon'(W)$ для длин волн: $\lambda, \text{ м}$: 1 – 6000; $\lambda, \text{ м}$: 2 – 400; $\lambda, \text{ м}$: 3 – 40; $\lambda, \text{ м}$: 4 – 20; 5 – $\rho(W)$.

Кривые $\varepsilon'(W)$ состоят из участков, на которых наблюдается неодинаковое возрастание диэлектрической проницаемости (ДП) с увеличением влагосодержания. Такой ход кривых $\varepsilon'(W)$ в основном согласуется с данными других авторов [6–9]. На первом участке для всех длин волн наблюдается небольшое увеличение ДП с повышением влагосодержания почти по линейному закону. Переход от первого участка ко второму характеризуется точкой перегиба, положение которой зависит от длины волны. Влагосодержания в этих точках на кривых $\varepsilon'(W)$ для длин волн 6000, 400, 40 и 20 м для различных силикагелей соответственно равны: КСК-2 – 5,2; 15,1; 17,3; 22,9%, КСС-4 – 5,3; 14,4; 20,2; 25,0%, КСМ-5 – 17,6; 17,6; 22,6; 34,9% и КСМ-6п – 22,5; 22,5; 37,7; 37,7%. На втором

участке кривых $\varepsilon'(W)$ изменение ДП системы имеет более выраженную волновую зависимость и возрастает с увеличением длины волны.

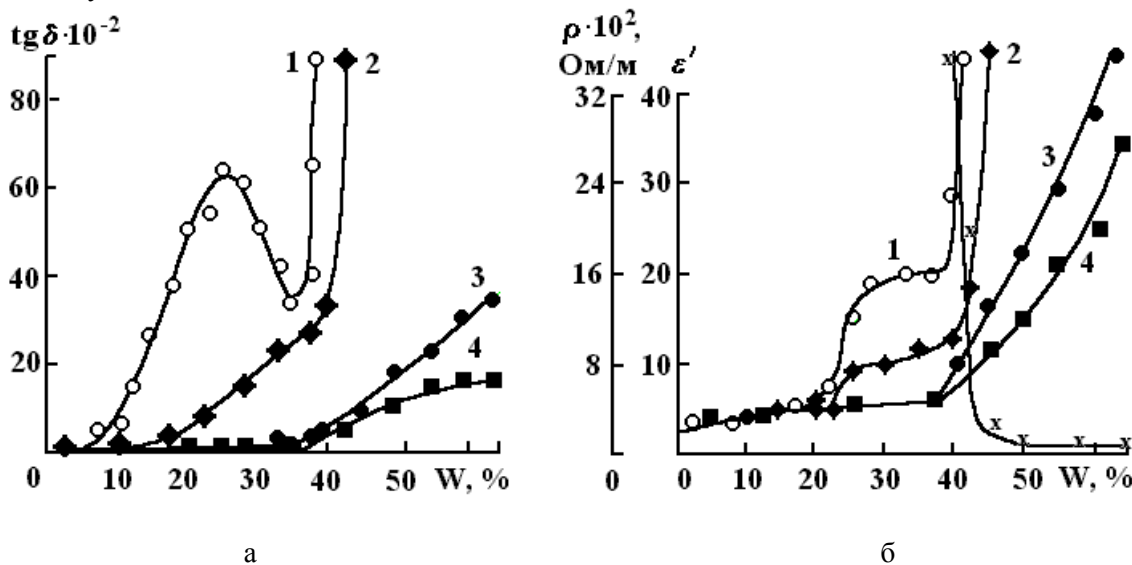


Рис. 2. Зависимость электрических свойств силикагеля КСМ-6п от влагосодержания: а – $\text{tg } \delta(W)$; б – $\varepsilon'(W)$ для длин волн: $\lambda, \text{ м}$: 1 – 6000; 2 – 400; 3 – 40; 4 – 20; 5 – $\rho(W)$.

В случае широкопористого силикагеля КСК-2 и среднепористого силикагеля КСС-4 для длины волны 6000 м точка перегиба примерно отвечает границе мономолекулярной адсорбции. При всех иных длинах волн для этих же силикагелей, а также и тонкопористых силикагелей КСМ-5 и КСМ-6п эта точка размещается в области влагосодержаний капиллярной конденсации. В области заполнения монослоя в широкопористых силикагелях крутизна кривой $\varepsilon'(W)$ противоположна ходу кривой для тонкопористых силикагелей.

Ход кривой зависимости $\varepsilon'(W)$ объясняется тем, что изолированные и прочно связанные с поверхностью твердого тела молекулы воды в начале мономолекулярной адсорбции дают небольшой вклад в поляризацию. При влагосодержаниях, которые отвечают окончанию формирования монослоя начинают проявляться «дигидроли» молекул воды и поляризация за их счет увеличивается.

Неодинаковость хода кривых $\varepsilon'(W)$ для широкопористых и тонкопористых силикагелей говорит о различной энергии связи адсорбированных молекул при одинаковых влагосодержаниях и, следовательно, об их различном вкладе в общую поляризацию системы.

При дальнейшем увеличении влагосодержания для всех силикагелей наблюдается возрастание ДП, что вызвано уменьшением энергии связи в области полимолекулярной адсорбции. Линейная зависимость $\varepsilon'(W)$ обусловлена одинаковым вкладом последующих адсорбированных молекул воды в общую поляризацию системы. Это объясняется одинаковыми свойствами адсорбированных молекул, то есть одной формой связи влаги.

На кривых зависимостей $\varepsilon'(W)$ ультратонкопористого силикагеля КСМ-6п (рис. 2) наблюдается еще одна точка перегиба, что для всех рассматриваемых длин волн отвечает максимальному гигроскопическому влагосодержанию, то есть завершению процесса капиллярной конденсации. При увеличении влагосодержания системы более заметное возрастание ДП для больших длин волн. Это свидетельствует о наличии дисперсии ДП. Для силикагелей КСМ-5, КСС-4 и КСК-2 на кривой $\varepsilon'(W)$ также проявляется вторая точка перегиба, но только для волны длиной 6000 м.

Анализ экспериментальных кривых $\varepsilon'(W)$ показывает, что характер изменения ДП системы, обусловленный как длиной электромагнитной волны, так и формой связи влаги. Роль форм связи влаги проявляется более сильно с увеличением длины волны. Наиболее четко влияние форм связи влаги проявляется при бесконечно большой длине электромагнитной волны [1].

Зависимости $\text{tg } \delta(W)$ также подтверждают определяющее влияние форм связи влаги. С увеличением влагосодержания $\text{tg } \delta$ интенсивно возрастает и достигает максимума при влагосодержаниях, которые примерно отвечают первой точке перегиба кривых $\varepsilon'(W)$. Для длинных волн с дальнейшим увеличением влагосодержания $\text{tg } \delta$ уменьшается, достигая минимума, а потом снова возрастает. Это обусловлено увеличением активной составляющей тока для данной длины волны. В области

влажностердержаний мономолекулярной адсорбции малые значения имеет и удельное сопротивление системы ρ . Для небольших длин волн с увеличением влагосодержания величина $\operatorname{tg} \delta$ после достижения максимума уменьшается сравнительно медленно.

Для анализа зависимостей $\varepsilon'(\operatorname{lg}\lambda)$ и $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ соответственно для силикагелей КСК-2, КСС-4, КСМ-5 и КСМ-6п были выбраны некоторые фиксированные влагосодержания, которые относятся к адсорбционно-связанной влаге (мономолекулярный и полимолекулярные слои), а также к капиллярно-сконденсированной и капиллярной влаге. Последняя представляет собой состояние воды в макрокапиллярах, которые заполняются лишь при контакте с жидкой фазой воды. Отдельные зерна того или иного силикагеля не имеют макрокапилляров. Последние представляют собой пустоты межзернового пространства.

Для относительно широкопористых силикагелей КСК-2 и КСС-4 общий ход кривых $\varepsilon'(\operatorname{lg}\lambda)$ и $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ почти одинаков. Для влагосодержаний адсорбционно-связанной влаги ДП системы практически не зависит от длины волны. Величина $\operatorname{tg} \delta$ в области длинных волн возрастает. При этих влагосодержаниях адсорбированные молекулы воды связаны с поверхностью силикагеля достаточно прочно и подвижность их очень мала. Незначительное увеличение ДП системы в этом диапазоне длин волн обусловлено лишь поляризациями смещения. В пользу такого объяснения свидетельствует тот факт, что ДП не проявляет дисперсии во всем исследуемом диапазоне длин волн, поскольку время установления данных видов поляризации меньше 10^{-12} с.

При влагосодержаниях, которые отвечают капиллярно-сконденсированной влаге, с увеличением длины волны ДП влажной системы возрастает. Граница сильного возрастания с увеличением влагосодержания смещается в область меньших длин волн. В области длинных волн темп возрастания ДП уменьшается. Для силикагеля КСМ-6п в исследуемом интервале длин волн характер возрастания ДП не изменяется. Ход кривых $\varepsilon'(\operatorname{lg}\lambda)$ для выбранных влагосодержаний указывает на присутствие значительной дисперсии.

Кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ при этих влагосодержаниях имеют максимум. Частотный максимум потерь отвечает области дисперсии ДП и с увеличением влагосодержания соответственно смещается в область меньших длин волн. Для ультратонкопористого силикагеля КСМ-6п функция $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ монотонно возрастает.

Постепенное перемещение сингулярных точек кривых $\varepsilon'(W)$ и $\operatorname{tg} \delta(W)$, $\varepsilon'(\operatorname{lg}\lambda)$ и $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ при увеличении влагосодержания в направлении меньших длин волн связано с изменением подвижности молекул воды. При влагосодержаниях, которые отвечают первым порциям капиллярной влаги, подвижность молекул воды значительно возрастает и они способны более свободно ориентироваться в переменном электрическом поле электромагнитной волны. В пользу такого объяснения свидетельствует и тот факт, что структура силикагеля при увлажнении практически не изменяется, а также то, что отсутствует дисперсия ДП сухого материала в исследуемой области длин волн. Следовательно, при этих условиях можно считать, что изменения величин ε' и $\operatorname{tg} \delta$ системы силикагель-вода обусловлены лишь присутствием поглощенной влаги.

Значительное возрастание ДП при увеличении влагосодержания в области начала капиллярной конденсации обусловлено релаксационной поляризацией молекул воды. Подтверждением этому является дисперсия ДП и наличие максимума диэлектрических потерь.

В области капиллярной влаги стремительно возрастает проводимость системы, при этом с уменьшением длины волны максимуму функции $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ предшествует участок значительного уменьшения $\operatorname{tg} \delta$. Такой ход функциональной зависимости $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$ указывает на присутствие ярко выраженных релаксационных процессов во влажном диэлектрике [9].

С уменьшением длины волны $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается, поскольку сквозная проводимость при этом уменьшается (при больших длинах волн процесс проводимости превалирует над релаксационными процессами). По мере уменьшения длины волны роль релаксационных процессов возрастает и $\operatorname{tg} \delta$ увеличивается до тех пор, пока период приложенного напряжения не уравнивается с продолжительностью времени релаксации. В этих условиях активная и реактивная составляющая тока увеличиваются. Реактивная составляющая увеличивается медленнее вследствие уменьшения ДП. Это приводит к появлению максимума на кривых $\operatorname{tg} \delta(\operatorname{lg}\lambda)$. Для более коротких длин волн $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается благодаря уменьшению реактивной составляющей тока.

Таким образом, волновые зависимости электрических свойств влажных силикагелей определяются их пористой структурой и формами связи влаги с телом. При увеличении длины электромаг-

нитной волны радиодиапазона влияние форм связи влаги в микрокапиллярах и ее состояний в макрокапиллярах становится более весомым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченко І. М., Панченко М. С., Панасюк А.Л., Мосієвич О. С. Дослідження діелектричних властивостей силікагелів в умовах їх зволоження // Фізика конденсованих високомолекулярних систем: наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету. Вип. 7. Рівне: РДПУ. 1999. С. 11–15.
2. Панченко М. С., Панасюк А.Л., Мосієвич А.С. и др. Интенсификация адсорбционно-десорбционных процессов силикагелей наложением электрических полей // Электронная обработка материалов. 1988. № 2. С. 32–37.
3. Новиков М.И., Федоров А.М. Влагостойкость радиоэлектронной аппаратуры. М., 1981.
4. Жиленков И.В. Исследование диэлектрических свойств сорбированной воды; Автореф. дис... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 1962.
5. Романовский И.А. Исследование электрических свойств влажных дисперсных тел в связи с различием форм связи влаги: Дис... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1968.
6. Kampf G., Kohlschutter H.W. Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften wasserbelandener silicagele im Frequenzgebiet 100 Hz – 300 kHz. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Leipzig, Band 294, Heft 1–2, 10, 1958.
7. Thorp J.M. The dielectric behaviour of vapors adsorbed on porous solids // The Journal of Physical chemistry. 1962. 66. 1086.
8. Nair N.K., Thorp J.M. Dielectric behaviour of water sorbed on silicacels 1. – Commercial Silicacel and the Elimination of Dielectric Hysteresis. Part 2. Purified Silicacel and Samples Calcined at Different Temperatures, Transactions of the Faraday Society. 1965. 61. 962.
9. Доценко М.С., Соколов В.В. Долговечность элементов радиоэлектронной аппаратуры (влияние влаги). Л., 1973.

Поступила 28.02.2000

Summary

The experimental research of electrical properties (dielectric permeability, tangent of an angle of dielectric losses and specific resistance) typical synthetic inorganic polymers (industrial adsorbents) – silicagells KCK-2, KCC-4, KCM-5 and KCM-6П, simultaneously representing model capillary-porous solids, in a wide interval of moisture content including hygroscopic and damp condition is carried out. It is shown, that the dependence ϵ' and $\operatorname{tg} \delta$ from moisture content of concrete silicagel are determined by a porous structure of a sample, form of connection and condition of an absorbed moisture. These dependences are deformed at a modification of length of a wave of an irradiation. Thus the essential dispersion ϵ' and $\operatorname{tg} \delta$ for these solids exists of moisture contents, exceeding moisture content of monomolecular adsorption. It is caused by practical elimination of molecules such the forms of connection from the process of polarization in a considered wave range. The frequency dependences ϵ' and $\operatorname{tg} \delta$ at characteristic moisture contents are explained proceeding from possible mechanisms of polarization of an absorbed moisture and relations between relaxational processes and processes of electrical conductivity.
