

РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ**

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного
університету

Випуск 12

РІВНЕ – 2007

ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету

Випуск 12. – Рівне: РДГУ, 2007. – 107 с.

Збірник містить публікації, в яких розглядаються питання теоретичних і експериментальних досліджень, моделювання фізичних процесів, що характерні для конденсованого стану речовини. Опубліковані матеріали можуть бути використані науковцями, аспірантами, інженерними працівниками, які ведуть дослідження в цих наукових напрямках. Цілий ряд публікацій можна використати для навчально-виховного процесу в університетах та інститутах.

Головний редактор:

д.х.н., професор, академік МАПСН **Б.С. Колупаєв**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Заступник головного редактора:

к.ф.-м.н., професор **М.А. Бордюк**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Члени редколегії:

к.х.н., доцент **О.М. Волошин**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.ф.-м.н., професор **Б.П. Дем'янюк**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **Ю.Ф. Забашта**
(Київський національний університет ім. Тараса Шевченка)

д.ф.-м.н., провідний науковий співробітник, **В. В. Кленко**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

д.ф.-м.н., професор **Ю.А. Куницький**
(Технічний центр НАН України, м. Київ)

д.х.н., професор, академік НАН України **Є.В. Лєбєдєв**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Мащенко**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.х.н., доцент **Б.І. Муха**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.х.н., провідний науковий співробітник **Ю.М. Нізельський**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.І. Нікітчук**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **В.Я. Прохоренко**
(Національний університет "Львівська політехніка")

д.ф.-м.н., професор **О.П. Руденко**
(Полтавський державний педагогічний університет)

д.ф.-м.н. **В.І. Слісенко**
(Інститут ядерних досліджень НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Сідлецький**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.т.н., професор **А.О. Сяський**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор, член-кореспондент АПН України **М.І. Шут**
(Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, м. Київ)

Друкується за рішенням Вченої Ради Рівненського державного гуманітарного університету
(протокол №9 від 27 квітня 2007 року)

Адреса редакції:

33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31
Рівненський державний гуманітарний університет
каб. 115
e-mail: fkvs_ua@ukr.net
ISBN 966-7281-03-7

© Рівненський державний гуманітарний
університет, 2007

- poly(vinylidene fluoride) films using the constant-current corona triode // *J. Appl. Phys.*, 1995.–78(9).–P. 5597–5603.
15. *S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva, G. Eberle, W. Eisenmenger.* Polarization profiles in corona poled P(VDF-TFE) copolymer studied by piezoelectrically induced pressure step method // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996.–29(12).–P. 3122–3128.
 16. *B. Dickens, E. Balizer, A. S. De Reggi, S. Roth* Hysteresis measurements of remanent polarization and coercive field in polymers // *J. Appl. Phys.*, 1992.–72(9).–P. 4258–4264.
 17. *C. Wisniewski, G. F. Leal Ferreira, W. A. Moura and J. A. Giacometti* Study of Ferroelectric Polarization in Poly vinylidene fluoride Using the Constant Current Method // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000.– 33(10).–P. 2483–2488.

УДК 541.64:537.212:852.82

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛІВ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАПОВНЕНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДА (ПВХ)

І.М. Панченко*, Н.В. Поліщук, М.С. Панченко, О.С. Мосієвич,
А.Л. Панасюк

*Свропейський університет ФІНАНСІВ, інформаційних систем, менеджменту і бізнесу, Рівне, Україна,
UA –33028, м. Рівне, вул. Київська, 64Б

Рівненський державний ГУМАНІТАРНИЙ університет, Україна, UA –33000, м. Рівне, вул. Остафова,31

Досліджено, що присутність металевого наповнювача в полімері змінює характер протікання процесів сорбції як без поля, так і в електричних полях. Установлена наявність критичних параметрів відносної вологості повітря, концентрації наповнювача й напруженості електричного поля, при яких адсорбуюча дія розряду переходить у десорбуючу.

In a thesis there was investigated that the presence of metallic filler in polymer considerably changes the character of proceeding of these processes sorption without field and in the electric field too. The availability of critical parameters is established – relative air moisture, electric field temperature with which an adsorption action of discharge transforms into desorption action.

Постановка проблеми з вибором моделі дослідження та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями, аналіз останніх досліджень і публікацій

Металонаповнені полімерні композиції (МПК), як структурно-неоднорідні конденсовані системи, широко використовуються в різних галузях науки і техніки у вигляді різноманітних плівкових виробів, зокрема, як металомісткі плівкові світлофільтри, металополімерні мембрани для просторово-фазових модуляторів світла, газороздільні і фільтрувальні мембрани, діелектричні і високоомні провідні плівки, антистатичні, антикорозійні і антиабразивні покриття, а також як ізолюючі, екрануючі, електро-, акустико- і теплопровідні та герметизуючі плівкові матеріали [1 – 3]. Нині інтенсивно використовуються гетерогенні полімерні плівки (ПП) як для активного, так і пасивного виявлення об'єктів, створення систем акустичного і оптичного зв'язку, телеметрії, виробів імпульсної техніки та значної кількості інших сфер застосування [4, 5]. ПВХ по об'єму застосування займає одне з чільних місць у світі і його виробництво продовжує зростати швидкими темпами [6, 7].

Вироби на основі полімерів при експлуатації і зберіганні часто знаходяться в контакті з вологим повітрям і в різних температурних умовах, а також під впливом різноманітних за величиною напруженостей, конфігурацій у просторі, постійних або змінних у часі електричних полів (ЕП). Вологообмін полімерного виробу з оточуючим середовищем змінює їх фізико-

хімічні, механічні, теплові, електричні і магнітні властивості. При цьому не враховується вплив різноманітних зовнішніх ЕП на вологообмін, зокрема, в полімерних композиційних матеріалах. Здатна до руху компонента і в цілому фаза, зокрема, вода, переміщуючись, може порушувати гіротермічну рівновагу як у самій системі, так і з оточуючим середовищем. При цьому має виникати електродифузія води у полімері і через розмежовуючу поверхню полімер – пароповітряне середовище.

У неоднорідних електричних полях (НЕП) пориста структура полімеру може змінюватись під дією масової сили, що також впливає на стан, розподіл і рух вологи. Важливим аспектом дослідження сорбційно-дифузійних процесів є прогнозування термінів використання виробів з МПК і відшукування шляхів напрямленого регулювання їх властивостей з врахуванням згаданих умов.

Сорбційно-дифузійні властивості МПК у певній мірі вивчалися раніше [1], проте ще неможливо прогнозувати комплексну дію ЕП, температури, вмісту високодисперсного наповнювача і вологості повітря на масообмінні процеси в цих складних системах.

Як основний об'єкт дослідження були використані плівки промислового лінійного гнучколанцюгового полімеру вінілового ряду – аморфний ПВХ. В якості металевого наповнювача (МН) використовували промисловий високодисперсний порошок міді (Cu) з переважними розмірами частинок 7 мкм.

Для визначення сорбційних параметрів полімерних матеріалів (ПМ) були використані електровакуумні терези з молібденовими пружинами [8]. Вони забезпечили можливість комплексного проведення експериментальних досліджень цих параметрів при дії ЕП на тонкі (10 – 100 мкм) ПП.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів

Вплив постійного однорідного електричного поля на сорбцію води ПВХ. На рис. 1 представлені ізотерми сорбції чистого ПВХ при різних значеннях напруженості ЕП (Е) і температури (Т). При відсутності ЕП ізотерми сорбції ПВХ при всіх Т лінійні, а отже, підкоряються закону Генрі.

Згідно класифікації Роджерса такі ізотерми відносяться до першого типу. Вони характерні як для полярних, так і для неполярних полімерів. Відхилення від лінійності при відносній вологості повітря $\phi \rightarrow 1$ свідчить про утворення кластерів води в дірках більш значних розмірів [9]. Величина сорбції без ЕП для всіх ϕ в температурному інтервалі $293 < T < 373\text{K}$ помітно не залежить від Т. Очевидно, що хоч з ростом Т загальний об'єм флукуаційних пустот і зростає, а отже, збільшується сорбційний об'єм, але кількість сорбованої води не зростає в зв'язку з термічною десорбцією молекул води на поверхні ПП.

В області слабких ЕП з $0 < E < 10^3$ В/м відсутні зміни в сорбційних властивостях ПВХ при 293 К, але в області середніх, ще дорозрядних для повітря, ЕП з $10^3 < E < 10^5$ В/м ізотерми сорбції розміщуються все вище і їхня форма стає криволінійною з максимумами при $\phi \approx 0,75$. Це свідчить про формування об'ємного заряду, а також, що в умовах вологого повітря інжекція іонів і електронів у ПП відбувається вже при порівняно невисоких ЕП. При цьому ефект нелінійний по Е. Якщо при $E = 10^4$ В/м, величина сорбції в максимумі збільшилась у 1,05, то при $E = 10^5$ В/м це збільшення становить уже 3,55. Це пов'язано з початком поверхневих розрядів у полімолекулярній плівці вологи, яка покриває ПП. Внаслідок цього різко зростає кількість гідратованих іонів, які під дією ЕП заглиблюються в ПП. Це також початок електроерозії поверхні ПВХ.

У [10] відзначається, що при розміщенні вологого діелектрика між електродами часто спостерігається поява іскорок бар'єрних розрядів (БР) при Е значно менших ніж це впливає з формули Піка для повітряних проміжків без присутності твердого діелектрика. Роль вологи на поверхні ПП суттєво проявляється у зменшенні початкової напруженості часткових розрядів (ЧР), а також у збільшенні їх інтенсивності при $E = \text{const}$. Переходом поверхневих БР в об'ємні ЧР ($10^5 < E < 10^6$ В/м), коли іони як сорбційні центри виникають в об'ємі ПМ, а не тільки дифундують з поверхні, пояснюється подальше значне збільшення концентрації вологи. Максимальне зростання реалізується при $E_{\text{кр}} = 5,7 \cdot 10^5$ В/м і при $\phi_{\text{кр}} = 0,75$. Отже, ці величини Е і ϕ можна вважати критичними по відношенню до адсорбційної дії ЕП. При подальшому збільшенні Е концентрація вологи у

зразку С при $\phi > \phi_{\text{кр}}$ спадає, що зв'язано з інтенсифікацією тепловиділення і відповідним наростанням десорбційного ефекту.

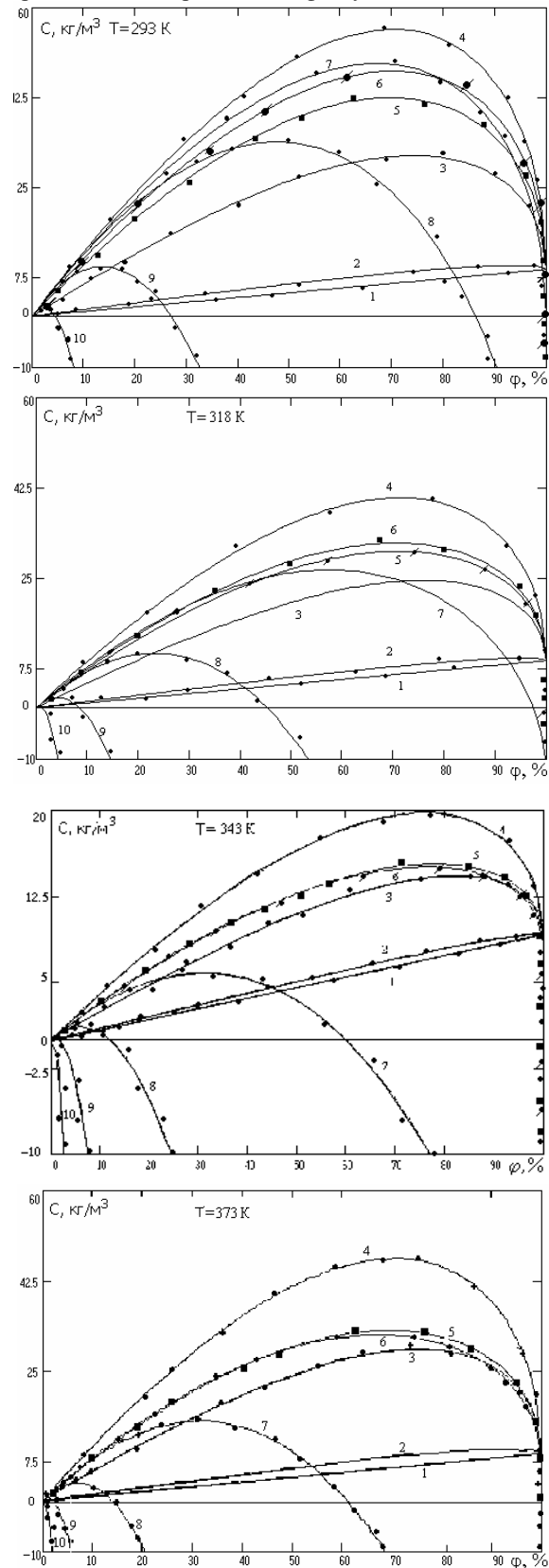


Рис. 1. Ізотерми сорбції $C(\phi)$ плівки ПВХ товщиною $d = 88$ мкм при різних значеннях температури повітря і напруженості постійного однорідного електричного поля: 1 – 0 – $1 \cdot 10^3$; 2 – $1 \cdot 10^4$; 3 – $1 \cdot 10^5$; 4 – $1 \cdot 10^6$; 5 – $1 \cdot 10^7$; 6 – $1 \cdot 10^8$; 7 – $1,4 \cdot 10^8$; 8 – $1,6 \cdot 10^8$; 9 – $1,8 \cdot 10^8$; 10 – $2 \cdot 10^8$ В/м

Отже, при $\varphi_{кр} < \varphi \leq 1$ і $E = \text{const}$ спостерігається зменшення величини сорбції в однорідному електричному полі (ОЕП), що свідчить про наростання теплового впливу розрядів і переважання термічної десорбції над адсорбційним механізмом дії ЕП. З ростом φ інтенсивність десорбційної дії розрядів зростає, що зумовлено стрімким (на декілька порядків) зменшенням опору ПМ із збільшенням вологовмісту. Це приводить до еквівалентного збільшення величини струму при $U = \text{const}$ на пластинах конденсатора. Чим більша величина $E = \text{const}$, тим крутіше спадає крива $S(\varphi)$. Це пояснює закон Ленца-Джоуля, за яким кількість теплоти, яка виділяється в ПМ, пропорційна E^2 і провідностіс, а остання після $\varphi_{кр}$ збільшується з вологовмістом на декілька порядків [2, 11 – 14].

Якщо $\varphi \rightarrow 1$, то всі ізотерми для $10^3 < E \leq 10^8$ В/м не закінчуються максимальним вологовмістом при $E = 0$. Величина S зменшується до нуля, а потім стає від'ємною, що свідчить про термічну та електрохімічну деструкцію полімеру.

Таким чином, у випадку сорбції водяної пари ПВХ існують критичні величини $\varphi_{кр}$ і $E_{кр}$, починаючи з яких адсорбційний вплив ЕП переходить у десорбційний. При цьому, для кожної величини $E = \text{const}$ існує своє $\varphi_{кр}$. Чим більша величина φ , тим менше відповідне значення $E_{кр}$. Після $E_{кр}$ при $\varphi > \varphi_{кр}$ спостерігається зменшення кількості сорбованої вологи. Мінімум припадає приблизно на $E = 1,05 \cdot 10^7$ В/м, але потім величина S у ПВХ в ЕП починає знову зростати. Це зумовлено розриванням полімерних молекул, руйнуванням надмолекулярних утворень на окремі частини, їх окисненням, утворенням інших гідрофільних радикалів, появою різних іонно-молекулярних комплексів, виникненням газоподібних продуктів H^+ , H^{2+} , Cl^- , Cl , HCl і ін.. Останнє ініціюється дією озону і різноманітних електрохімічних реакцій (електрохімічне старіння) [15 – 17]. Одна частина цих продуктів розпаду гідратується і залишається в полімері, а інша, мігруючи на поверхню, різко збільшує пористість ПМ. Цьому сприяє також виникнення структурних дефектів [10, 18] на поверхні і всередині ПМ, що приводить до утворення газових дендритів, відкритих і закритих пор, а також до порушення цілісності плівки (мікротріщини, пори мікропробоїв, як поодинокі, так і розгалужені [19, 20]). Це значно збільшує внутрішню поверхню ПМ, а отже, і масове наростання адсорбційних центрів. Всі ці фактори сприяють сорбції додаткової кількості молекул води. Проте, внаслідок напрямленої міграції продуктів розпаду та іонної провідності, зв'язаної з перенесенням речовини при високих E , нагромаджуються струмопровідні містки [13, 19, 21], які приводять до зростання струму на 5 – 10 порядків і відповідного тепловиділення. Ці два протилежні за характером впливу на сорбцію процеси приводять до появи другого сорбційного максимуму поблизу значення $E = 1,1 \cdot 10^8$ В/м.

При подальшому збільшенні E відбувається не лише активна десорбція молекул води, а й випаровування продуктів руйнування ПВХ під дією інтенсивних ЧР, які зумовлюють електрохімічні пробої ПП при все менших φ (криві сорбції 7 – 10). Це веде не

тільки до нульових величин сорбції, а й до від'ємних її значень. У [19] вказується, що деструкція полімерних ланцюгів під дією розрядів зв'язана з наявністю в газовому проміжку кисню. На окислення вказує збільшення числа кінцевих карбонільних груп і поява груп ОН і інших полярних груп [22].

У результаті дії розрядів при обмеженому доступі кисню в початковий період старіння полімеру спостерігається деяке збільшення маси зразка, а потім її зменшення. Зростання маси зумовлене реакціями макромолекул з озоном і оксидами азоту і утворенням озонідів і нітритів. Згодом цей процес припиняється, що означає використання в адсорбційній трубці всього кисню або окислення всієї ПП.

Виникнення ОН і інших полярних груп у ПВХ під впливом розрядів зумовлене наявністю в даному полімері великої кількості атомів водню. Оскільки ОН-групи адсорбують молекули води за механізмом водневих зв'язків, то при $E > 1,1 \cdot 10^8$ В/м, незважаючи на протікання через ПП значно більших струмів, величини сорбції при $\varphi < \varphi_{кр}$ досягають тих же значень, що й при $1 \cdot 10^6 \leq E \leq 1 \cdot 10^8$ В/м.

Отже, дія розрядів у вологому повітрі на ПВХ включає ряд різних факторів, які умовно можна розділити на дію газоподібних продуктів розряду (в основному озону і оксидів азоту) і на безпосередню дію розрядів, які включають електронно-іонне бомбардування, дію атомарного кисню, ультрафіолетове опромінення і інше. Всі ці процеси приводять до електрохімічного старіння ПВХ і значного збільшення сорбції водяної пари при $\varphi < \varphi_{кр}$ і $E < E_{кр}$. При $\varphi > \varphi_{кр}$ і $E > E_{кр}$ спостерігається зменшення сорбції внаслідок теплової десорбції і електронно-іонного бомбардування, яке приводить до дисоціації молекул води і їх вибивання з місць локалізації біля адсорбційних центрів. Це супроводжується деструкцією полімеру. Проте в другому випадку процес диспергування молекул ПВХ стає настільки інтенсивним і глибоким, що відбувається випаровування як окремих атомів, простих молекул, так і мономерів, димерів і інших низькомолекулярних продуктів розпаду.

У [19] вивчення складу і кількості летких продуктів, які утворюються в плівці ПВХ під дією розрядів у повітрі, проводилось за допомогою мас-спектрометра типу МСХ-4. Результати експериментів показали, що деструкційні процеси в плівці ПВХ, викликані дією розрядів, приводять до виділення хлору, води, бензолу (78), стиrolу (104) і низькомолекулярних фракцій ПВХ (150, 200, 260 і ін.). З рівномірним збільшенням E величина φ_p , за якої починається зменшення маси ПВХ, (криві $S(\varphi_E)$ перетинають вісь абсцис), спадає майже за експоненціальним законом. Це приводить до того, що вже при $E = 0,01 E_{кр,п}$ S зменшується майже в два рази (крива 10).

Вплив температури на сорбційну здатність ПВХ. Як видно з рис. 2, температурна залежність величини сорбції ПВХ має різний характер на різних ділянках температурного інтервалу $293 \leq T \leq 373$ К. Спочатку для всіх φ при $E > 1 \cdot 10^3$ В/м величина S

спадає з T майже лінійно і в тим більшій мірі, чим більша E . Проте в подальшому залежність C від T немонотонна. При $E = 1 \cdot 10^6$ В/м спостерігається найбільший спад, для $1 \cdot 10^7$ В/м зменшення C з T гальмується, а при $1 \cdot 10^8$ В/м величина C знову наростає. Найбільша залежність від T притаманна для $\phi_{кр}$, а найменша – для малих ϕ . Криві $C(T)$ проходять через мінімум при T близькому до 353К і після цього сорбційна здатність ПВХ знову збільшується. Темп зростання C при високих T майже для всіх ϕ дещо більший ніж спадання при малих T .

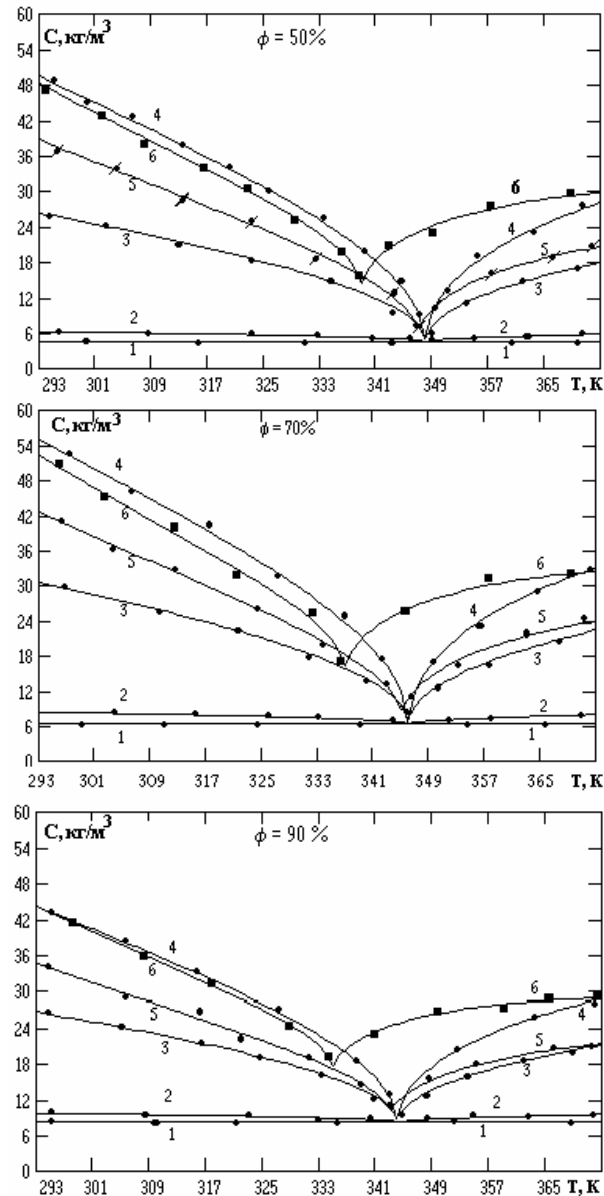


Рис. 2. Температурна залежність величини сорбції $C(T)$ плівки ПВХ товщиною $d = 88$ мкм при різних значеннях відносної вологості повітря ϕ і напруженості постійного однорідного електричного поля E : 1 – 0 – $1 \cdot 10^3$; 2 – $1 \cdot 10^4$; 3 – $1 \cdot 10^5$; 4 – $1 \cdot 10^5$; 5 – $1 \cdot 10^7$; 6 – $1 \cdot 10^8$ В/м

Такий хід кривих $C(T)$ при фіксованих ϕ і E можна пояснити тим, що із збільшенням ϕ у ПП нагромаджується все більша кількість полярних молекул води, а з збільшенням E збільшуються поверхневий і об'ємний заряди. Це приводить до значного зростання ϵ і σ , що означає ріст полярності ПМ. Дія вказаних факторів може приводити до

збільшення ϵ в десятки і сотні разів, а питомої електропровідності σ – в $10^3 - 10^8$ разів [12, 14, 19, 23, 24]. Як і для будь-якого полярного адсорбенту, для плівкового ПВХ також має місце зменшення C з ростом T . І чим вища його полярність (великі ϕ і E), тим більш значною має бути температурна залежність сорбційної здатності [25, 26]. Це зумовлено також і протіканням більшого струму, а отже, виділенням більшої кількості теплоти, яка й спричиняє більш значну десорбуючу дію.

Оскільки об'ємна теплова потужність струму $\omega = JE$, то при більших J і E для фіксованого T десорбуюча дія ЕП зростає. Враховуючи, що $\omega = \sigma E^2$, а для діелектрика з вологовмістом вже в 1 – 2 %, як правило, σ стрибкоподібно збільшується з T [10, 12 – 14, 19, 22, 23], то при високих ϕ і E десорбуюча дія розрядів зростає на декілька порядків і величина C з ростом T має прямувати до нуля. Проте при T близьких до T_C зменшення C припиняється, що обумовлюється наростанням термічної деструкції полімеру. Останнє збільшує число адсорбційних центрів. Інтенсифікація теплового руху макромолекул також збільшує число флуктуаційних пустот, що еквівалентно збільшенню числа пасток для вільних зарядів. Це зумовлює зменшення струму при даному E і збільшує кількість іонів, як центрів локалізації молекул води.

При температурі склування T_C очевидно настає динамічна рівновага між носіями заряду в пастках і тими, що беруть участь у струмі провідності. Наростання величини C після T_C свідчить про те, що число пасток і кількість захоплених електронів і гідратованих іонів внаслідок інтенсивного зростання вільного об'єму полімеру зростають настільки, що вони значно перевищують число іонів і електронів провідності. Це підтверджується і тим, що при малих E ($10^1 - 10^4$ В/м), коли інжекція носіїв заряду мала, температурна залежність C також незначна.

Таким чином, окрім критичних $\phi_{кр}$ і $E_{кр}$, для ПВХ існує ще і $T_{кр}$, яке відповідає T_C полімеру. На відміну від жорстких неорганічних полімерів – силікагелів, органічні гнучколанцюгові полімери (зокрема ПВХ) збільшують сорбційну здатність при $T > T_C$ в інтенсивних розрядних ЕП. Це зростання тим відчутніше, чим більші ϕ і E . Маса десорбованої води за теплового впливу E , буде тим меншою, чим вища $T > T_C$.

Сорбція вологи металонаповненими плівками ПВХ в електричних полях. Наявність МН у ПП поряд з розглянутими вище факторами впливу ЕП на сорбційні властивості ПВХ зумовлює появу додаткових. Зокрема, підвищення вмісту колоїдних частинок Su в ПВХ ($0 \leq \phi_n \leq 15$ об. %) приводить до збільшення її пористості в 160 разів [27]. Це перетворює ПВХ- композицію в капілярно-пористе колоїдне тіло. Як випливає з формул [23, 28], E_{max} поблизу поверхні металевої частинки в може в залежності від її радіуса r , σ , ϕ_n частинок МН і ϵ полімеру в $1,5 \div 10$ разів перевершувати E_0 ОЕП в полімерній матриці. Особливість мікроструктури композицій при $\phi_n < \phi_{нкр}$ полягає в тому, що частинки МН не знаходяться у вузлах регулярної структури. Проте, коли таку гетерополімерну систему у першому

наближенні змодельовати у вигляді сферичних включень з радіусом r , розміщених симетрично у вершинах кубів з ребром a (деяка середня відстань між хаотично розміщеними частинками), то

$$a = (4 \pi r^3 / 3 \phi_n)^{1/3}, \quad (1)$$

де ϕ_n – об’ємна концентрація МН.

При середньому радіусі r частинок МН у 3,5 мкм і зміні ϕ_n від 0,3 до 15 об. % величина a зменшується від 24,2 до 6,6 мкм. При $\phi_{n\text{кр}}$ для розглядуваної системи ПВХ + Сu – композиції значення $a = 0,92r$, що співпадає з розмірами самих частинок. Для додаткової напруженості ЕП за межами частинки $E = E_{\text{max}} (r/a')^2$, де a' – відстань від центра частинки до даної точки ПМ. Якщо $E_{\text{max}} = (1,5 \div 10) E_0$, то E буде значно більшим E_0 на відстанях між частинками $6 < a < 25$ мкм і тому прошарок полімеру між двома сусідніми частинками МН практично весь час буде знаходитися в НЕП з градієнтами поля $10^9 < \nabla E < 10^{13}$ В/м² при $10^4 < E_0 < 10^8$ В/м. Ці значення ∇E у полімері від одного до п’яти порядків перевершують максимально досяжні ∇E у повітрі.

Теорія дії неоднорідного поля на величину сорбції. Розглянемо можливий фізичний механізм впливу таких потужних НЕП на величину сорбції молекул води МПК. У [29] показано, що НЕП з $\nabla E < 10^9$ В/м² на відміну від ОЕП помітно впливають на кінетику сорбції молекул води як широкопористими з розмірами пор більшими 100Å, так і вузькопористими силікагелями з переважаючими діаметрами пор біля 16Å, але вони не змінювали вміст вологи при даному ϕ повітря. Проте в [26] виявлено, що НЕП впливають не тільки на геометрію порового простору, але і на сорбційну ємність природних полімерів – нативного картопляного крохмалю і целюлози.

Фізичний механізм впливу НЕП на сорбційні властивості ПМ пов’язаний з тим, що на дипольні молекули води діє сила

$$f_e = P_e \nabla E. \quad (2)$$

Під дією цієї сили молекули з дипольним моментом P_e дістають складову швидкості напрямлену в сторону зростання значень E і рівну

$$W = D f_e / kT. \quad (3)$$

До дифузійного потоку пари j_v у цьому випадку додається електроконвективний потік $j_e = WC$, де C – концентрація вологи у полімері, D – коефіцієнт дифузії. Загальний потік буде рівним [30]

$$j = j_v + j_e = -D \nabla C [1 + P_e C \nabla E / kT (-\nabla C)], \quad (4)$$

звідки слідує, що при $\nabla E > 0$ швидкість переносу молекул зростає, а при $\nabla E < 0$ навпаки зменшується. Особливо помітна дія НЕП при малих $\nabla C = dc/dx$, коли $j_e \gg j_v$, і для молекул з великим P_e НЕП також діє на твердий та рідкий діелектрики, втягуючи їх в область більшої неоднорідності поля. Сила, яка діє на одиницю об’єму діелектрика $\epsilon \epsilon_0$, що лінійно залежить від густини ρ , дорівнює [31]

$$F_e = 0,5 \epsilon_0 (\epsilon - 1) \nabla (E^2). \quad (5)$$

Течія в’язкої рідини під дією об’ємної сили F_e аналогічна плинуну при сталому градієнті гідростатичного тиску ∇P . Так, наприклад, для циліндричного капіляру з радіусом r потік вологи може бути записаним у вигляді [29]

$$j = j_v + j_e = \rho r^2 [\nabla P + 0,5 \epsilon_0 (\epsilon - 1) \nabla (E^2)] / 8 \eta. \quad (6)$$

При $\nabla (E^2) > 0$ НЕП стимулює перенесення стовпчиків капілярної рідини, а при $\nabla (E^2) < 0$ гальмує рух вологи капілярної конденсації. Прояв НЕП особливо помітний при $\nabla P \rightarrow 0$.

Таким чином, НЕП в залежності від знаку ∇E може або прискорювати, або сповільнювати вологоперенос у колоїдних капілярно-пористих тілах. Перепишемо вираз (6) у вигляді

$$j = -D \nabla C + WC \quad (7)$$

і розглянемо сорбцію водяної пари напівнескінченим пористим тілом при наявності НЕП. При $U < 0$, коли НЕП спричинює гальмуючу дію, можливе припинення перерозподілу маси водяної пари і встановлення стаціонарного стану, при якому $j = 0$. У цьому випадку в будь-якому перерізі x пористого тіла

$$-D \partial C / \partial x - WC = 0, \quad (8)$$

звідки слідує, що при $W = \text{const}$ ($\nabla E = \text{const}$)

$$C = C_0 \exp(-Wx/D). \quad (9)$$

Як видно з (9) концентрація пари спадає за експонентою. Не дивлячись на те, що на зовнішній поверхні пористого тіла ($x = 0$) підтримується стала концентрація пари $C(\tau, 0) = C_0 > 0$, пара не може заповнити все пористе тіло ($C \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$) і проникає тільки в його поверхневі шари.

Для $W > 0$, коли НЕП підсилює потік вологи в середину пористого тіла, також можливе встановлення стаціонарного стану. Концентрація пари C у напрямі x буде в цьому випадку експоненційно зростати

$$C = C_0 \exp(Wx/D). \quad (10)$$

При цьому C може стати більшим певної величини C^* і розпочнеться полімолекулярна адсорбція, а потім при $C = C_k$ і капілярна конденсація, хоч $C_0 \ll C_k$. З рівняння Кельвіна можна визначити величину C_k у вигляді

$$C_k = C_s \exp(-2\sigma v_m / rRT); C_s = MP_s / RT. \quad (11)$$

У стаціонарному стані пори будуть заповнені на ділянці $x > x_k$ капілярним конденсатом, а на ділянці $x_k > x > 0$ – парою, концентрація якої експоненційно спадає від $C = C_k$ при $x = x_k$ до $C = C_0$ при $x = 0$. Значення x_k визначається з рівняння (10)

$$x_k = (D/W) \ln (C_k/C_0). \quad (12)$$

Отже, для напівнескінченного ПМ або полімерного тіла обмежених розмірів, але з ненаскрізними порами, неоднорідне в напрямі x поле може порушити рівновагу з оточуючим вологим повітрям, заважаючи входженню в нього пари, або, навпаки, спричиняючи поглинання ним пари в надлишковій кількості. Як було з’ясовано вище, НЕП може викликати навіть конденсацію (після деякого пересичення) пари в порах навіть при $C_0 < C_k$ в оточуючому ПМ середовищі. Проте, якщо пори будуть наскрізними, то додаткове нагромадження вологи за рахунок НЕП буде відсутнє.

При дії ОЕП навколо кожної частинки існує сильне НЕП. Воно має сферичну симетрію зі зростаючим градієнтом у радіальному до частинки напрямі

$$\nabla E = dE / dR = -0,5q / \pi \epsilon_0 \epsilon R^3. \quad (13)$$

Отже, зовнішнє ОЕП в МПК вироджується в локальні сильно неоднорідні ЕП з ∇E завжди напрямленими в середину ПП. Це має сприяти збільшенню величини сорбції МПК при даному ϕ

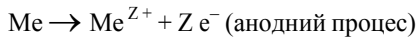
повітря. Оскільки всі ∇E напрямлені по радіусах до частинки МН, то молекули пари, волога моно- і полімолекулярних плівок, а також стовпчики капілярного конденсату будуть з усіх напрямків стягуватись до металевої частинки, збільшуючи концентрацію води в межовому шарі (МШ) і на її поверхні. Якщо зовнішнє ОЕП має менші значення E , то кожна частинка перетворюється в електричний диполь, градієнт поля якого $\nabla E = 6R\cos\alpha / R^4$ спадає далеко швидше.

При $\varphi_n = 15$ об. % середня відстань між частинками зменшується майже до 6 мкм і вони можуть інтенсивно взаємодіяти через НЕП між собою, стягуючись у перколяційні структури. За реального хаотичного розміщення частинок критичні відстані можуть зустрічатись і при значно менших φ_n .

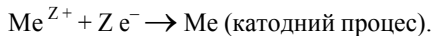
Пондеромоторні сили НЕП здійснюють усестороннє притягання ПМ до частинок МН, змінюючи об'єм і густину МШ, а отже, і пористість зразка. Рух самих частинок має приводити до деформації МШ і розпушення полімерної матриці. Більш інтенсивно ці процеси відбуватимуться при високих T і E .

Утворення перколяційних структур з металевих частинок ініціює подальше зростання пористості матеріалу [32]. Всі ці структурні зміни в МПК під дією ЕП неминуче мають проявитись на її сорбційних властивостях.

Наявність у плівці МПК води, НЕП, руху іонів соляної кислоти H^+ і Cl^- приводить до одночасного протікання декількох анодних і катодних процесів, зокрема, розчинення металевих частинок за реакцією:



і відновлення металу



Оскільки обидва процеси (прямий і зворотній) зв'язані з перенесенням електричного заряду, їхні швидкості пропорційні величині струму. Одночасно відбуваються реакції електролізу води. Електродні процеси, як і будь-які гетерогенні процеси, можуть бути розчленовані на декілька стадій: електродифузія речовин до поверхні частинки, адсорбція на поверхні, електрохімічні реакції, десорбція і відведення продуктів. Паралельно відбувається пасивація електродів і частинок наповнювача за рахунок окислення поверхні металу $Me + H_2O \leftrightarrow (MeO)_{abc} + 2H^+ + 2e^-$ і формування дифузної частини подвійного електричного шару. Розрядження на поверхні частинок МН різноманітних іонів інжектюваних з газового розряду спричиняє її електрохімічну корозію, що зумовлює суттєву зміну хімічного складу і фізичної структури поверхневих плівок. При цьому змінюється їх зв'язок з металом, стан розпушення, а також гідрофільність. Оскільки подвійний електричний шар являє собою мікроконденсатор, то з допомогою зміни E ЕП можна в широких межах регулювати швидкість електрохімічних процесів, які протікають у цьому шарі. Ці процеси неодмінно мають приводити до змін сорбційних властивостей МПК, які перебувають в ЕП.

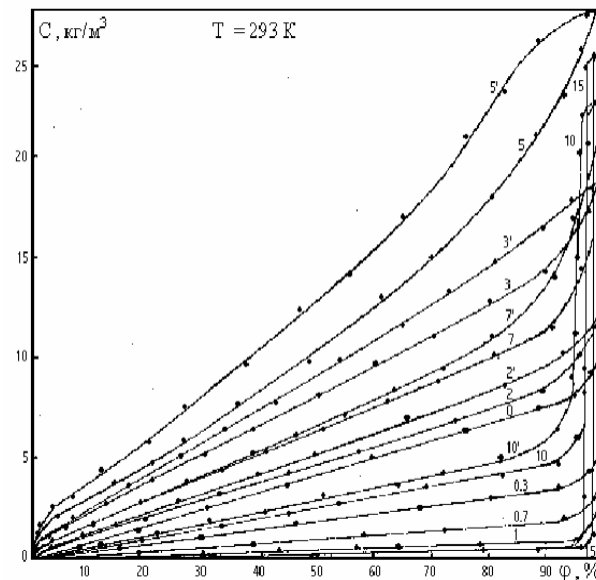


Рис. 3. Ізотерми сорбції – десорбції молекул води ПВХ+Cu – композицією при сталій температурі і різних концентраціях наповнювача φ_n , об.% (вказані на рисунку) без дії електричного поля

Концентраційна залежність величини сорбції ПВХ-системи при відсутності ЕП. Введення металонаповнювача суттєво проявляється на сорбційних властивостях ПВХ (рис. 3).

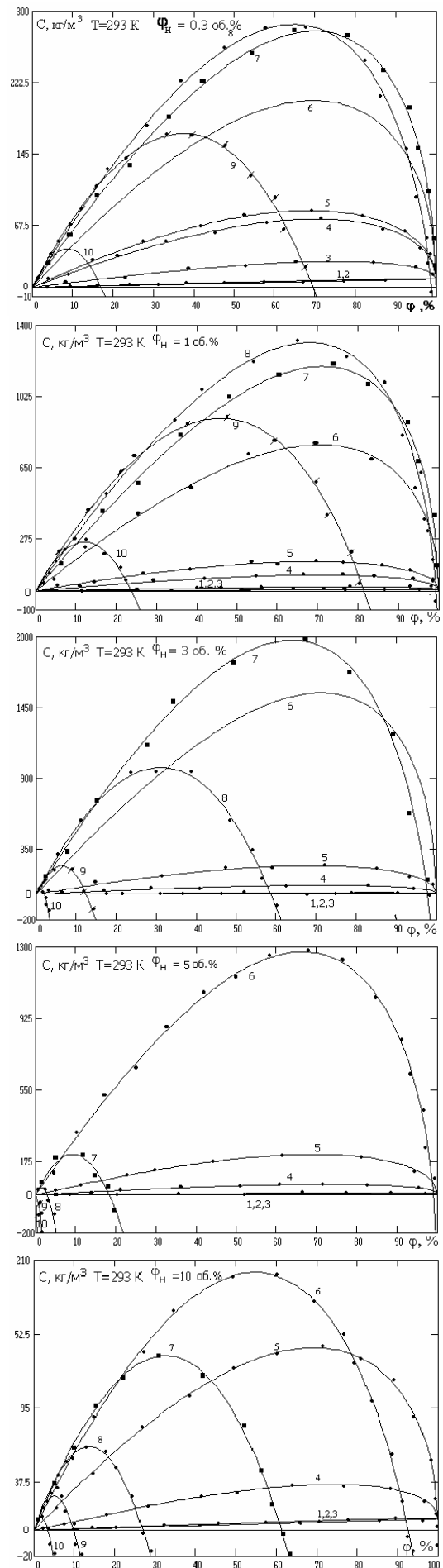
При $0 \leq \varphi_n \leq 1$ об. % зменшується сорбційна здатність МПК у порівнянні з чистим ПВХ, а потім ізотерми сорбції із збільшенням φ_n до 4 об. % розміщуються все вище над ізотермою при $\varphi_n = 0$ об. %, втрачають свою лінійність і набувають сигмоїдальної форми, характерної для полярних полімерних пористих тіл. Про це свідчить поява і збільшення ширини та протяжності петлі сорбційного гістерезису. Останнє вказує на зміну фізичної структури ПВХ і появи в ньому мікро- і перехідних пор. При 4 об. % ПВХ- композиція володіє максимальними сорбційними властивостями. З подальшим збільшенням φ_n ізотерми розміщуються все нижче і при 10 об. % кількість сорбованої води в МПК така ж, як і у вихідного ПВХ. При 15 об. % ізотерма розміщена навіть дещо нижче ніж при 1 об. %. В області $4 < \varphi_n \leq 15$ об.% форма ізотерми наближається до лінійної, петля сорбційного гістерезису звужується і зміщується в область високих φ пароповітряного середовища. В інтервалі $10 \leq \varphi_n \leq 15$ об. % петля гістерезису стає досить вузькою і стрімко зростає в області $0,95 < \varphi < 1$. Подібні ізотерми характерні для адсорбентів з радіусами циліндричних пор близьких до 100 нм. Такі пористі тіла можна вважати регулярними моделями, тоді як пористу структуру МПК з $2 \leq \varphi_n < 10$ об. % можна описати в рамках стохастичної моделі. Згідно неї гетерогенні полімерні системи володіють складною нерегулярною структурою і їхня мікронеоднорідність зумовлюється, поряд з іншими структурними елементами, існуванням пор, які відрізняються за формою, розмірами, орієнтацією, жорсткістю і кривизною поверхні. Макронеоднорідності пов'язані перш за все з частинками МН, МШ і деякими надмолекулярними утвореннями та макропорами ($r > 100$ нм). До останніх адсорбційні методи не чутливі.

Таке розташування і форму сорбційних кривих можна пояснити конкуренцією двох визначальних факторів з ростом ϕ_n . Адсорбція полімерних ланцюгів на поверхні частинок МН і формування МШ, в якому відбувається обмеження конформаційного набору кожної молекули полімеру та збільшення його густини приводить до зменшення вологовмісту зразка. При $\phi_n < \phi_{n\text{кр}}$ густина незв'язаної з частинками металу полімерної матриці зменшується і при незначному збільшенні ϕ_n ймовірно розривання міжмолекулярних зв'язків. Це приводить до звільнення полярних атомів Сі і частково протонізованих атомів Н, які стають новими адсорбційними центрами, а також до утворення закритих і відкритих з обох кінців пор. У них можлива полімолекулярна адсорбція і капілярна конденсація молекул водяної пари. Ці процеси стимулюють збільшення кількості сорбованої вологи в МПК.

Спадання C при збільшенні ϕ_n від 0 до 1 об. % зумовлене зменшенням в одиниці об'єму композита полімерної фази за рахунок присутності частинок металу. Разом з тим, значна частина їх поверхні зайнята адсорбованими елементами структури ПМ. Збільшення густини МШ і обмеження рухливості полімерних ланцюгів спричиняє зменшення кількості флуктуаційних пустот, у яких могли б знаходитись адсорбовані молекули води. Зростання величини C в області $1 < \phi_n < 5$ об. % пояснюється активізацією процесу дисоціації міжмолекулярних зв'язків і значним збільшенням пористості МПК. Суттєве зменшення C при $5 < \phi_n \leq 15$ об. % і $0 < \phi < 0,96$ певно можна зв'язати з ростом кількості металу і утворенням широких наскрізних капілярів, які різко зменшують внутрішню поверхню, на якій відбувається адсорбція молекул води. Лише при $\phi \rightarrow 1$ товщина циліндричної полімолекулярної плівки і її кривизна зростають настільки, що відбувається інтенсивна капілярна конденсація. При незначному зменшенні ϕ відбувається практично миттєве випаровування капілярного конденсату.

Збільшення T зумовлює зменшення величини C ПВХ композицій, як і у випадку звичайних пористих тіл. При $T = 353 (1 + 10^{-3} \phi_n) K$ повністю зникають петлі сорбційного гістерезису, а зменшення величини C досягає мінімуму. З подальшим зростанням T до 373K, величина C при фіксованих ϕ_n і ϕ збільшується, проте сорбційні властивості, які мала ПВХ-композиція при 293K не відновлюються. Це не означає, що з ростом T не зростає пористість відповідної композиції, а що товщина і кривизна полімолекулярних плівок не досягають критичних значень, за яких настає капілярна конденсація водяної пари.

Концентраційна залежність величини сорбції ПВХ- композицій в постійному полі. Як видно з рис. 4 вже при 0.3 об. %, не зважаючи на зменшення C_0 при відсутності поля, величина сорбції починає дещо зростати навіть при $E = 10^3$ В/м. Почергове збільшення E на порядок зумовлює зростання C у залежності від E майже за експоненціальним законом, перевершуючи C_0 при $E = 1 \cdot 10^8$ В/м і $\phi = 0,7$ приблизно в 40 разів. У порівнянні з ненаповненим ПВХ це збільшення досягає 3,75 разів при тій же напруженості ЕП.



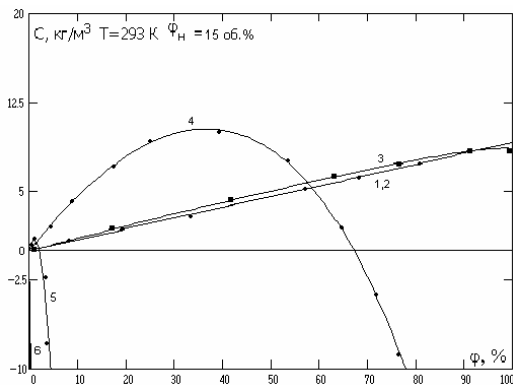


Рис. 4. Ізотерми сорбції $C(\varphi)$ плівки ПВХ+Cu-композиції товщиною $d = 88$ мкм при фіксованому значенні температури повітря та різних концентраціях наповнювача і величинах напруженості E постійного однорідного електричного поля: 1 – $0 - 1 \cdot 10^3$; 2 – $2 \cdot 10^4$; 3 – $1 \cdot 10^5$; 4 – $1 \cdot 10^6$; 5 – $1 \cdot 10^7$; 6 – $1 \cdot 10^8$; 7 – $1,4 \cdot 10^8$; 8 – $1,6 \cdot 10^8$; 9 – $1,8 \cdot 10^8$; 10 – $2 \cdot 10^8$ В/м

Отже, НЕП, джерелами яких у ПП є частинки МН, спричиняють значно більшу дію на сорбційні властивості МПК ніж ОЕП, що стверджує справедливість наведених вище теоретичних міркувань. Особливістю впливу НЕП є і те, що ізотерми сорбції розміщуються одна над іншою в міру зростання E на відміну від чистого ПВХ, коли найвище положення займає ізотерма при $E = 10^6$ В/м. Це вказує на вирішальну роль серед розглянутих вище механізмів впливу величини ∇E , оскільки при 10^4 В/м, коли ∇E малий, величини C в обох випадках співмірні. Звичайно, при $E > 1 \cdot 10^5$ В/м і значних φ повітря свій вклад у збільшення C будуть вносити додаткові іони і інші продукти електрохімічного розчинення частинок МН, які стають додатковими центрами адсорбції молекул води. Тому для МПК $\varphi_{кр}$ зменшується, а крутизна спадання ізотерм при $\varphi > \varphi_{кр}$ зростає. Останнє свідчить про більшу теплову десорбуючу дію розрядного ЕП.

Зрозуміло, що певний вклад у сорбційну здатність ПВХ- композицій вносять і МШ. Структурні особливості МШ приводять до такого розподілу зовнішнього ЕП, що падіння потенціалу в його межах зумовлює виникнення напруженості НЕП, лише на 1 – 2 порядки менших напруженості молекулярних полів навіть при порівняно невеликих потенціалах на електродах. Тому НЕП при відносно невеликій середній відстані між частинками в МШ володіє настільки великим ∇E , що він на декілька порядків перевершує ∇E в ПМ. Унаслідок цього молекули води в першу чергу будуть втягуватись у МШ, скупчуючись біля поверхні частинок МН. Тому провідність МШ на декілька порядків більша провідності полімерної матриці. Це означає, що концентрація гідратованих іонів в області МШ також на декілька порядків буде більшою ніж за його межами. Концентрування води біля частинок МН спричиняє пластифікуючу дію на МШ. Протилежна дія цього процесу і НЕП веде до розпушення чи ущільнення структури МШ, що в свою чергу приводить до зміни сорбційних властивостей МПК.

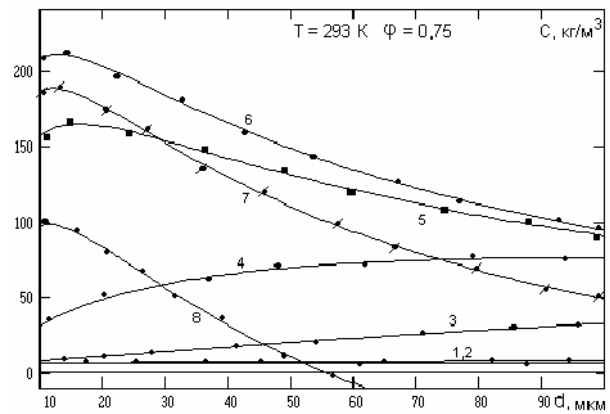


Рис. 5. Залежність величини сорбції від товщини плівки $C(d)$ ПВХ- композиції при фіксованих вологості φ і температурі T повітря, концентрації наповнювача $\varphi_n = 0,3$ об. % та напруженостях змінного однорідного електричного поля: 1 – $0 - 1 \cdot 10^3$; 2 – $1 \cdot 10^4$; 3 – $1 \cdot 10^5$; 4 – $1 \cdot 10^6$; 5 – $1 \cdot 10^7$; 6 – $1,4 \cdot 10^7$; 7 – $1,6 \cdot 10^7$; 8 – $1,7 \cdot 10^7$ В/м.

На відміну від чистого полімеру “від’ємна” сорбція в МПК при 293К і 0,3 об. % розпочинається при більшій величині $E = 1,6 \cdot 10^8$ В/м. З рис. 4 видно, що при $E = 1 \cdot 10^8$ В/м і збільшенні φ_n до 4 об. % ізотерми сорбції розміщуються все вище. Після цього розпочинається спадання величини C . За таких умов $\varphi_{кр} = 4$ об. %. При $\varphi_{кр}$ вологовміст ПВХ- композиції в 28 разів перевищує концентрацію вологи в ненаповненому ПВХ з тією ж напруженістю ОЕП. З подальшим збільшенням $\varphi_n > 5$ об. % величина C різко зменшується і вже при 8 об. % настає “від’ємна” сорбція при досить малій вологості повітря. Таке стрімке спадання C у вузькому інтервалі φ_n і випаровування полімерного зв’язуючого, а також стрибкоподібне зростання величини струму на декілька порядків свідчить про утворення перколяційних структур і значну термодеструкцію ПМ. Вкрай незначне (на соті долі об. %) наступне збільшення φ_n приводить до повного пробою ПП. Це зумовлено зменшенням товщини шару полімеру над кластерами з металевих частинок або утворенням наскрізного кластера з металевих частинок, який укорочує електроди. Візуально спостерігати металеві кластери не вдалось у зв’язку з втратою ПП прозорості. У випадку $E = 1 \cdot 10^7$ В/м найвище розміщується ізотерма при 8 об. % з $C_{max} = 223$ кг/м³; “від’ємна” сорбція настає при 12 об. % і $\varphi = 0,92$. Пробій ПВХ- композиції відбувається при 15 об. %. При $E = 10^6$ В/м для всіх φ_n МН „від’ємна” сорбція і пробій ПП композита відсутні.

Вплив товщини і температури зразка на його сорбційні властивості. Як видно з рис. 5 залежності $C(d)$ при різних E зовнішнього ОЕП аналогічні для плівок різної товщини ненаповненого ПВХ. При фіксованих інших параметрах величини C для ПВХ- композиції при різних T більші для $E \geq 1 \cdot 10^5$ В/м і менші для $E \leq 1 \cdot 10^4$ В/м. В останньому випадку, як і для плівок чистого полімеру, C слабо залежать від d . З ростом φ_n загальний характер залежності $C(d)$ зберігається. Величини C при $\varphi, E, T = const$ наростають до 4 об. %, а потім зменшуються. Яскраво

виражена залежність $C(d)$ в області великих E і малих d свідчить про наявність особливостей у сорбційних властивостях тонких плівок у порівнянні з товстими зразками як чистого ПВХ, так і його композицій. Остання обставина не враховується в рівняннях теорії масопереносу в полімерних елементах радіоелектронної і електротехнічної апаратури [2].

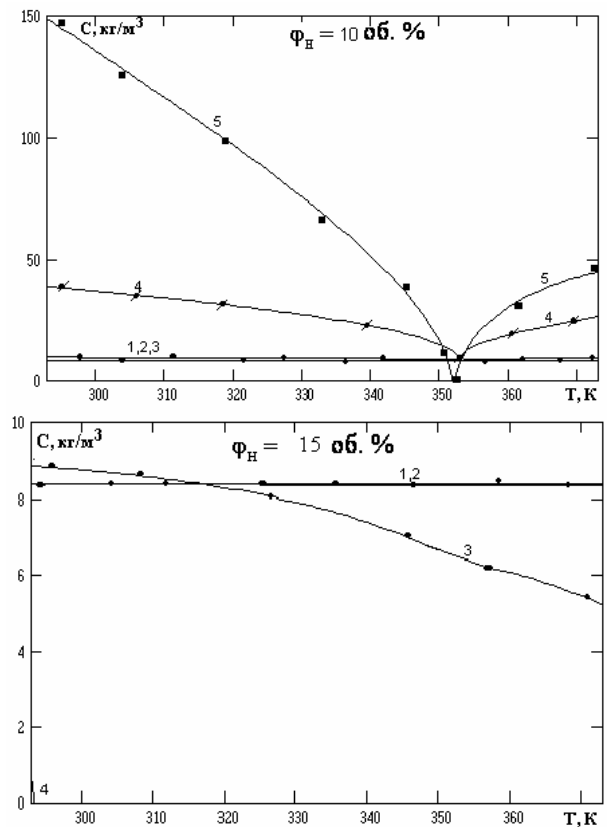
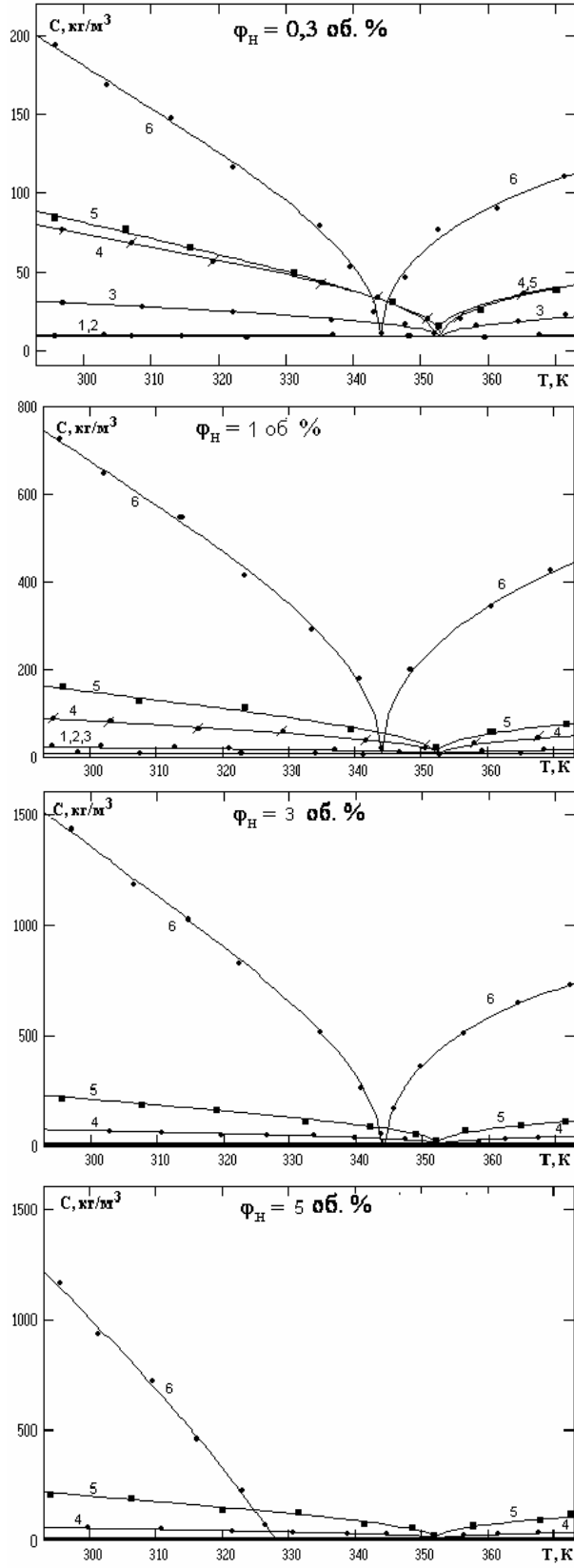


Рис. 6. Температурна залежність величини сорбції $C(T)$ плівки ПВХ- композиції товщиною $d = 88$ мкм при фіксованому значенні відносної вологості повітря $\phi = 0,7$ і різних напруженостях постійного однорідного електричного поля E : 1 – 0 – $1 \cdot 10^3$, 2 – $1 \cdot 10^4$, 3 – $1 \cdot 10^5$; 4 – $1 \cdot 10^6$, 5 – $1 \cdot 10^7$; 6 – $1 \cdot 10^8$ В/м.

Температурна залежність C МПК (рис. 6) при $\phi_n \leq 3$ об. % якісно має такий же характер, як і у випадку ненаповненого ПВХ. Проте для $\phi_n > 3$ об. % наявні крім кількісних і якісні відмінності. Зокрема, з ростом ϕ_n сорбційний мінімум дещо зміщується в область більш високих T . Величина T_{\min} приблизно відповідає T_C ПВХ- композиції при відповідних ϕ_n і E [27]. Незначна зміна положення T_{\min} пояснюється конкуренцією ряду процесів. Якщо збільшення ϕ_n МН значно підвищує T_C полімеру, то пластифікуюча дія вологи і дефектоутворююча роль розрядних ЕП знижують T_C МПК [1, 28]. При високих E ($10^6 < E < E_{\text{пр.п}}$) T_C значно знижується за рахунок руйнуючої молекули полімеру дії розрядів. Для 5 об. % залежність $C(T)$ при $E = 1 \cdot 10^8$ В/м лінійно спадає. Відповідна пряма, перетинаючи температурну вісь у точці $T = 333\text{K}$ переходить в область „від’ємної” сорбції. З ростом ϕ_n глибина мінімумів зростає. Для 10 об. % мінімум кривої $C(T)$ при $1 \cdot 10^7$ В/м досягає температурної осі, а при 12 об. % ця залежність вироджується в пряму, яка при 313К переходить у від’ємну область значень C . Аналогічна картина спостерігається і для залежності $C(T)$ при $E = 1 \cdot 10^6$ В/м, крива якої при 14 об. % також переходить у від’ємну область значень C при 330К. Для 15 об. % крива $C(T)$ при $E = 10^6$ В/м, починаючи з 293К, повністю знаходиться у „від’ємній” області сорбції, а крива $C(T)$ при $E = 1 \cdot 10^5$ В/м суміщається з

горизонтальною прямою значень C при $E = 0$; при 325K перетинає її і коли $T = 373K$ – майже досягає нульових значень C .

Такі своєрідності поведінки залежностей $C(T)$ при значних φ_n вказують на руйнування ПМ у ПВХ – композиції в області сильних ЕП внаслідок зростання струму, який в основному протікає через МШ. До того ж, з ростом φ_n все більша кількість полімерної матриці переходить у МШ і в них до звичайних електрохімічної і теплової деструкції вологого ПМ при високих T додається наростаюча тепла деструкція за рахунок ланц-джоулевого тепла, що виділяється в перколяційних структурах.

В умовах дії розрядних ЕП МПК має складну структуру, яка включає аморфну фазу, МШ, агрегати частинок МН, в які полімер не проникає, ланцюгові структури металу в полімері і інші структурні складові та утворені заново компоненти. Це значно ускладнює аналіз впливу вмісту металу на сорбційні властивості МПК.

Необхідно враховувати також ефект післядії ЕП, коли після припинення дії поля вологомисткі властивості ПВХ-композицій значно вищі ніж до його накладання в зв'язку з виникненням електромодифікованого шару ПМ.

Висновки з даного дослідження та перспективи подальших розвідок

Показано, що в ізотермічних умовах зовнішні дорозрядні постійні однорідні електричні поля з $10^3 < E < 10^5$ В/м здатні впливати на величину сорбції водяної пари. В різних видах електричних розрядів кількість інжектіваних у поверхневі шари ПП гідратованих іонів і інших заряджених частинок значно зростає, що приводить до подальшого зростання вологомисту ПВХ. Вплив електричних розрядів на систему вологе повітря – ПП викликає суттєве зміщення адсорбційної рівноваги, проте на відміну від дорозрядного ОЕП існують адсорбційні і десорбційні ефекти в області сильних ЕП, які розмежовуються критичними значеннями таких параметрів, як $\varphi_{кр}$, $T_{кр}$, $E_{кр}$.

Запропонована модель процесу стимулювання сорбції під дією розрядів, згідно якої конкуруючі механізми зумовлюють десорбцію або додаткову адсорбцію в залежності від зміни параметрів адсорбційної системи: φ , T і E .

Ідентифікований механізм процесів десорбції і „від’ємної” сорбції, що зумовлені як іонно-електронним бомбардуванням поверхні ПП, так і тепловою дією ЧР в об’ємі ПМ та електрохімічним старінням і випаровуванням продуктів руйнування макромолекул ПВХ.

Наявність МН поряд з іншими факторами впливу ЕП на сорбційні властивості ПВХ зумовлює появу додаткових: ПВХ- композиція перетворюється в капілярно-пористе колоїдне тіло з тим більшою пористістю, чим більша концентрація МН; колоїдні частинки металу перетворюють зовнішнє ОЕП у потужні внутрішні локальні НЕП, які при збільшенні φ_n охоплюють не тільки МШ, але й області пористого об’єму ПМ, що суттєво збільшує величину C у порівнянні з ненаповненим полімером в ОЕП і без нього.

На основі модельних уявлень (сферичні частинки в гетерополімерній системі симетрично розміщені у вершинах кубів з величиною ребра, що залежить від φ_n , як і ∇E НЕП) розроблений фізичний механізм впливу НЕП на величину сорбції.

У розрядних ЕП накладання ще ряду процесів – електрохімічне розчинення і відновлення частинок МН, деформаційні ефекти, утворення перколяційних структур, зростаюча на декілька порядків тепла дія струму і термодеструкція ПМ та інші приводять до виникнення низки конкуруючих механізмів, які можуть як збільшувати, так і зменшувати величину C у порівнянні з чистим ПВХ.

Чим більша величина φ_n , тим для менших E , φ , T настає „від’ємна” сорбція і пробій ПВХ-композиції.

Залежності $C(T)$ для ПВХ- композицій якісно і кількісно відмінні у порівнянні з чистим ПВХ. Це вказує на вирішальну роль серед інших механізмів впливу градієнту НЕП.

Ізотерми сорбції – десорбції ПВХ-композицій, отримані після дії розрядних постійних і змінних ЕП, показують, що вологомисті електроволого- і металомодифікованих зразків ПВХ перевершують вологомисті в полях від декількох разів до 1 – 2 порядків в залежності від φ , φ_n і T .

Велика пористість і сорбційна здатність електроволого- і металомодифікованих плівок ПВХ відкриває можливість використання їх як ефективних і дешевих сорбентів-осушувачів та фільтруючих мембран в народному господарстві України. Разом з тим в розрахунках сорбційних характеристик екрануючих і ізолюючих, а також герметизуючих плівок металонаповнених ПВХ- композицій слід враховувати різке збільшення концентрації вологи навіть при незначних φ_n МН і E зовнішнього ЕП. Аналітичним шляхом показано, що НЕП здатні інтенсифікувати внутрішній вологообмін у ПВХ-композиціях у процесі сорбції молекул води.

Література:

1. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977. - 304 с.
2. *Фридман Е.И.* Герметизация радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Энергия, 1978. - 360 с.
3. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны: Пер. с англ. - М.: Химия, 1991. – 336 с.
4. *Махмудбекова Н.Л., Лютикова И.В., Сагидуллин Г.Г.* Свойства высоконаполненных металло-полимерных композиций // Пластические массы. - 1991.- № 3. - С. 31 – 33.
5. *Гуль В.Е., Дьяконова В.П.* Физико-химические основы производства полимерных пленок. - М.: Высшая школа, 1978. - 279 с.
6. *Абрамова В.Н., Крашенинникова А.А.* Производство винилхлорида в основных капиталистических странах: Сер. Хлорная промышленность. Обз. информ. - М.: НИИТЭ - хим., 1989. – С. 24 - 30.
7. *Ильин Б.А, Трегер Ю.А., Антонов В.Н., Сонин Э.В.* Проблемы и резервы производства ВХМ и ПВХ /обзор// Пластические массы.- 1990.- № 2. - С. 3 - 5.
8. *Панченко І.М.* Вплив електричних полів на вологообмінні процеси в металонаповнених гнучколанцюгових полімерах. Дис. ...канд. фіз.-мат. наук: 01.04.19, 1998. – 195 с.

9. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974.-262 с.
10. *Кучинский Г.С.* Частичные разряды в высоковольтных конструкциях. - Л.: Энергия, 1979. - 224 с.
11. *Михайлов М.М.* Влагопроницаемость органических диэлектриков. - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1960. - 162 с.
12. *Доценко М.С., Соболев В.В.* Долговечность элементов радиоэлектронной аппаратуры (влияние влаги). - Л.: Энергия, 1973. - 160 с.
13. *Новиков М.И., Федоров А.М.* Влагостойкость радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Радио и связь, 1981. - 80 с.
14. *Теверовский А.А., Шалыгина Т.И.* Снижение под действием влаги электрофизических характеристик пресс-материалов, применяемых для герметизации полупроводниковых приборов // Пластические массы, 1990, № 11. - С. 28-36.
15. *Абдулин М.И., Гатаулин Р.Р., Минекер К.С. и др.* Влияние озона на деструкцию поливинилхлорида // Высокомолекул. соед.- Сер. А.- 1977.- Т. 19, №5. - С. 1143-1149.
16. *Сыров А.А., Воскресенская Н.К.* Особенности трансформации поверхности полимеров в озонкислородных средах (обзор) // Пластические массы.- 1987.- №6. - С. 21-24.
17. *Бровикова И.Н., Вишнякова Т.В.* Гибель атомов кислорода на поверхности полимерных материалов // Электронная обработка материалов.- 1993.- № 2.- С. 54-56.
18. *Намитов К.К.* Электроэрозионные явления. - М.: Энергия, 1978. - 456 с.
19. *Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А.* Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. – Баку: Изд-во ЭЛМ, 1975. - 166 с.
20. *Бурзиев К.С.* Электрический разряд в слоистых диэлектрических структурах и электретные свойства неполярных полимеров, модифицированных разрядом : Дис. ...канд. физ. - мат. наук: 01.04.10, 1987. – 177 с.
21. *Гусейнов Т.И., Багиров М.А., Волченков Е.Я., Абасов С.А.* Исследование послойного распределения структурных изменений в полиэтиленовой пленке // Электронная обработка материалов.- 1974.- №6. - С. 42-46.
22. *Каган Д.Ф., Прокопенко В.В.* Влияние комплексного воздействия коронного разряда и праймера на формирование адгезионного соединения в композиционном материале на основе ориентированной полипропиленовой пленки // Пластические массы.- 1991. - № 12. - С. 39-41.
23. *Тареев Б.М.* Физика диэлектрических материалов. - М.: Энергоиздат, 1982. - 320 с.
24. *Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Курбанов К.Б. и др.* Изменения адсорбционных и электрофизических свойств адсорбентов при воздействии электрического разряда // Электронная обработка материалов.- 1987.- № 3. -С. 59-62.
25. *Де Бур Я. Х.* Динамический характер адсорбции. - М.: ИИЛ, 1962. - 280 с.
26. *Панченко М.С., Мосиевич А.С., Панасюк А.Л., Карпович И.Н.* Влияние электрических и магнитных полей на геометрию порового пространства и сорбционную емкость дисперсных тел // Электронная обработка материалов.- 1976.- № 6. - С. 40 - 44.
27. *Демьянюк Б.П.* Теплофизические свойства гетерогенных полимерных систем на основе гибкоцепных полимеров: Дис. ...канд. физ. - мат. наук: 01.04.14, 1988. – 194 с.
28. *Сажин Б.И.* Электрические свойства полимеров. - Л.: Химия, 1970. - 376 с.
29. *Панченко М.С.* Повышение эффективности процесса сушки при использовании неоднородных электрических и магнитных полей // Электронная обработка материалов. - 1980.- № 4. - С. 42-47.
30. *Панасюк А.Л., Панченко М.С., Старов В.М., Чураев Н.В.* Влияние неоднородного электрического и магнитного поля на внутренний массоперенос в капиллярно-пористых телах // ИФЖ.- 1978. - Т.35, №1. - С. 93 - 100.
31. *Тамм Е.И.* Основы теории электричества. - М.: Наука, 1989. - 504 с.
32. *Мамуня Е.П., Давиденко В.В., Прундар-Тудор О.К., Лебедев Е.А.* Перколяционная электропроводность в саженополненных полимерных композициях // Украинский химический журнал.- 1995. - Т. 61, № 11. - С. 60 - 65.

ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету
Випуск 12.

Відповідальний за випуск **Бордюк М.А.**
Випуск підготував **Маркевич І.М.**
Підписано до друку 30.09.2007 р. Тираж 100 прим.

Рівненський державний гуманітарний університет
33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31.