

2. VLHKOSTNÍ ZNEHODNOCOVÁNÍ

Jednou z nejzávažnějších forem znehodnocování izolantů je navlhání. Dochází k němu u materiálu, který je ve styku s vlhkým vzduchem. Jde jednak o jev povrchový (povrch téměř každé látky ve styku s vlhkou atmosférou je pokryt vrstvou molekul vody) a jednak vnitřní, kdy nastává pronikání (penetrace) vody do materiálu. Prvnímu případu se říká *adsorpce*, druhému *absorpce*. Pro oba jevy se někdy používá shodné označení *sorpce*. Obecně při sorpčních jevech se nemusí jednat jen o sorpci vlhkosti, ale o *sorpci* jakéhokoli plynu nebo páry. Substance, která plyn nebo páru přijímá, se nazývá (*ad*)*sorbent*, (*ad*)sorbovaný plyn se nazývá (*ad*)*sorbát*. Vlhkostní znehodnocování je sorpční znehodnocování ve vlhkém vzduchu.

2.1 Zákonitosti vlhkého vzduchu

Vlhký vzduch je směs suchého vzduchu (který neobsahuje molekuly vody) a vodní páry. Směs suchého vzduchu a přehřáté vodní páry se nazývá nenasyčený vlhký vzduch. Směs vzduchu se sytou vodní párou je nasycený vlhký vzduch. Protože většina úvah týkajících se vlhkého vzduchu se provádí pro tlaky blízké tlaku atmosférickému, je částečný tlak vodní páry poměrně malý a vlhký vzduch lze považovat za plyn řídící se stavovou rovnicí ideálního plynu.

K jednoznačnému určení stavu vlhkého vzduchu stačí znát dvě stavové veličiny (zpravidla tlak a teplotu). V praxi se používají pro určení stavu vlhkého vzduchu následující veličiny:

Absolutní vlhkost vzduchu f , která je definovaná jako měrná hmotnost vodní páry:

$$f = \frac{M_p}{V} \quad (1)$$

Dosadíme-li ze stavové rovnice pro vodní páru:

$$p_p V = M_p R_p T \quad (2)$$

hodnotu V do rovnice (1), můžeme absolutní vlhkost vyjádřit vztahem:

$$f = \frac{p_p}{R_p T} \quad (3)$$

Je-li vzduch nasycen vodní párou, je absolutní vlhkost maximální a značíme ji f'' .

Relativní vlhkost vzduchu φ je další z forem vyjádření vlhkosti vzduchu. Toto způsob udává, do jaké míry je pára ve vzduchu nasycena. Relativní vlhkost je definována jako podíl absolutní vlhkosti při dané teplotě k absolutní vlhkosti při nasyceném stavu:

$$\varphi = \frac{f}{f''} = \frac{R_p T p_p}{R_p T p_p''} = \frac{p_p}{p_p''} \quad (4)$$

což je poměr parciálního tlaku par obsažených ve vzduchu k tlaku par sytých při téže teplotě. Vztah mezi absolutní vlhkostí, relativní vlhkostí a teplotou se někdy vyjadřuje formou klimogramů (obr. 3.).

Vodní obsah vzduchu x (měrná vlhkost vzduchu) udává, jaká hmotnost vodní páry M_p připadá na hmotnost suchého vzduchu M_{vz} :

$$x = \frac{M_p}{M_{vz}} = \frac{R_{vz} p_p}{R_p p_{vz}} = 0,622 \frac{p_p}{p - p_p} = 0,622 \frac{\varphi p_p''}{p - p_p''} \quad (5)$$

kde p_p je tlak vodní páry, p_{vz} tlak vzduchu a R_p , R_{vz} jsou plynové konstanty vodní páry a vzduchu. Jejich podíl $R_{vz}/R_p = 0,622$.

Vodní obsah je výhodné vztahovat na jeden kg suchého vzduchu, neboť při změně vlhkosti se celkové množství suchého vzduchu nemění. Vyjádření vlhkosti vzduchu pomocí vodního obsahu se používá zejména v technice úpravy vzduchu.

Mezi p_p , f , φ a x existují vzájemné vztahy, které jsou uvedeny v tab. 4.

Veličina	p_p	f	φ	x
Parciální tlak vodní páry p_p	$p - p_v$	$f R_p T$	p_p''	$\frac{x p}{0,622 + x}$
Absolutní vlhkost f ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\frac{p_p}{R_p T}$	-	f''	$\frac{x p}{R_p T (0,622 + x)}$
Relativní vlhkost (-)	$\frac{p_p}{p_p''}$	$\frac{f}{f''}$	-	$\frac{x p}{p_p'' (0,622 + x)}$
Vodní obsah x ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$\frac{0,622 p_p}{p - p_p}$	$\frac{0,622 f R_p T}{p - f R_p T}$	$\frac{0,622 \varphi p_p''}{p - p_p''}$	-

Tab. 4. Vztahy mezi veličinami určujícími vlastnosti vlhkého vzduchu

Prostředí s vlhkým vzduchem lze ještě charakterizovat:

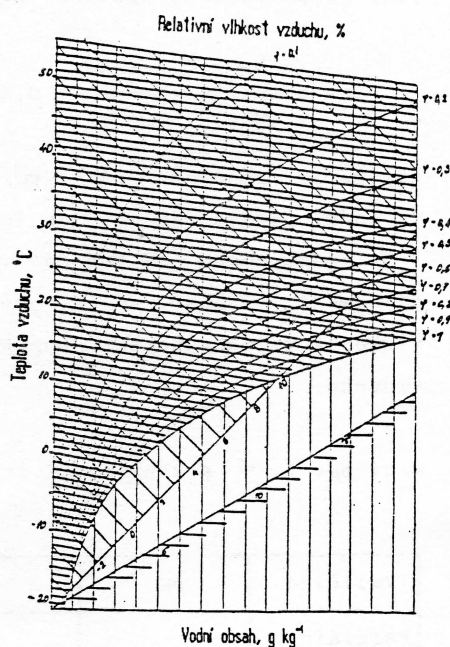
Teplotou rosného bodu t_r , což je teplota, při které jsou páry ve vzduchu (při ochlazení bez kondenzace) právě syté.

Tepelným obsahem i (entalpií) vlhkého vzduchu která představuje množství tepla potřebného k izobarickému ohřátí 1 kg suchého vzduchu z 0 °C a množství tepla pro ohřátí m kg vody z 0 °C, její vypaření a přehřátí par na teplotu t :

$$i = 1,01t + (2\,500 + 1,84t)x \quad (6)$$

kde $1,01 \text{ kJ.kg}^{-1}$ je měrné teplo suchého vzduchu, $2\,500 \text{ kJ.kg}^{-1}$ je výparné teplo vody při teplotě 0 °C a $1,84 \text{ kJ.kg}^{-1}$ je měrné teplo vodní páry.

Pro znázornění změn stavu vzduchu je výhodné využívat grafické vyjádření souvislostí mezi základními veličinami popisujícími vlhký vzduch. Nejčastěji se pro tento účel používá Mollierův $i - x$ diagram (obr. 4.). V diagramu s kosoúhlymi souřadnicemi se na pomocnou vodorovnou osu vynášejí vodní obsah. Přímky stálých tepelných obsahů svírají s vodorovnou osou zvolený úhel. Zakřivené čáry v grafu jsou křivky relativních vlhkostí (silně vytažená čára je křivka nasycené vodní páry, $\varphi = 100 \%$). Izotermy jsou v grafu vyneseny jako rovnoběžky mezi příslušnou teplotou a průsečíkem vodního obsahu a entalpie při této teplotě.



Obr. 4.
Mollierův $i - x$ diagram

2.2 Mechanismus vlhkostního namáhání

Nemění-li se množství vodní páry v prostředí, ustaví se obsah vody v materiálu na určité rovnovážné hodnotě. O rovnovážném stavu rozhoduje řada činitelů. Především je to obsah vodní páry v okolním prostředí, dále teplota a posléze způsob, jak je voda v tuhé látce vázaná. Ten je v neposlední řadě závislý na charakteru tuhé látky, t.j. jejích chemických a fyzikálních vlastnostech. Voda může být v tuhé látce přítomná jako:

Voda krystalická. S touto formou vázané vody se setkáváme u krystalických hydrátů.

Voda osmotická. Jde o vodu, která je součástí materiálů přírodního původu jako jsou lněná vlákna, dřevo, papír a pod. Obdobnou vlastnost přijímání vody mají ale i některé materiály syntetického původu, např. pryž. Jsou-li totiž v materiálu rozpustné látky, potom voda přijímaná tuhou látkou má tendenci v látce vytvářet zředěné vodné roztoky.

Voda volná. Je to kapalná voda uložená volně v pórech, kam se dostala po bezprostředním styku materiálu s kapalnou vodou nebo procesem kondenzace, poklesne-li povrchová teplota materiálu pod teplotu rosného vzduchu okolního vzduchu.

Voda rozpuštěná. Jedná se o vodu v polymerních materiálech s čistě uhlovodíkovým řetězcem (např. polystyrenu, polyethylenu). V těchto případech je molekula vody volně uložena mezi makromolekulami nebo uvnitř makromolekul.

Voda kapilární. Setkáváme se s ní u jemně pórezních látek vláknitých materiálů. Voda je vázaná v kapilárách, v mezních hranicích částic tuhé látky, mezi vlákny tuhé látky atp. Forma vedoucí k takovéto vazbě vody v materiálu se nazývá kapilární kondenzace.

Voda adsorbovaná. Jedná se o vodu ulpívající na povrchu vlivem povrchových sil působících v mezní vrstvě (rozhraní tuhé a plynné fáze). Tloušťka nahromaděné vody obvykle nepřesahuje několik molekulárních vrstev. Mechanismus vzniku takovéto vrstvy se nazývá adsorpce a není omezen jen na vnější povrch tuhé látky. K adsorpci může dojít i uvnitř tuhé látky, pokud látka obsahuje vnitřní povrchy (póry). U makromolekulárních látek jsou adsorpčními místy hydrofilní skupiny.

Z degračního hlediska jsou nejvýznamnější poslední dvě formy existence vody v materiálu. Problematika navlhání tuhých látek se zabývá jednak studiem rovnovážných soustav vodní pára - tuhá látka, zejména s ohledem na formu vazby vody s materiálem, jednak dynamikou sorpce, tj. časovým průběhem sorpce, který vede k rovnovážnému stavu.

2.2.1 Adsorpce vlhkosti

Adsorpčním znehodnocováním rozumíme ty jevy, jež jsou podmíněné adsorpcí molekul vody na povrchu materiálu. Povrchem zde rozumíme i povrch uvnitř materiálu (např. stěny pórů, kapilár apod.). Některé látky nemají vnitřní povrchy v geometrickém slova smyslu a přesto uvnitř těchto látek dochází k adsorpci. Tak je tomu např. u makromolekulárních materiálů, které

z hlediska geometrických představ představují kontinua, tj. látky souvisle vyplněné hmotou. U těchto látek, namísto geometrické představy adsorpčního povrchu, vyhoví spíše představa adsorpčních bodů. Těmito body rozumíme např. hydrofilní skupiny makromolekul.

K adsorpčním dějům dochází, jak bylo uvedeno, v hraniční ploše mezi tuhou látkou a jí obklopující jinou fází. V této hraniční ploše vykazuje tuhá fáze poněkud odlišné vlastnosti než vnitřní struktura. Síla, která drží pohromadě stavební částice tuhé látky, může být různého původu. U krystalických látek jsou částice uspořádány v prostorové mřížce. Ta může mít trojí podobu: iontovou, homeopolární nebo molekulární.

V iontových krystalech jsou základní stavební kameny (ionty) vzájemně vázány silami elektrostatické povahy. V homeopolární mřížce jsou neutrální atomy vázány jednoduchými chemickými valenčními silami. U molekulární mřížky jsou molekuly v pravidelném uspořádání drženy van der Waalsovými přitažlivými silami. Ať je povaha síly, která drží pohromadě stavební částice tuhé látky jakákoliv, na povrchu nemůže silové pole náhle zmizet, nýbrž musí omezeně zasahovat do prostoru. Může proto přitahovat molekuly plynu k povrchu. Příčinou adsorpce vlhkosti jsou právě tyto přitažlivé síly, které působí mezi molekulami izolantu a vody.

Základní adsorpční síly, které se uplatňují v soustavě plyn - tuhá látka jsou:

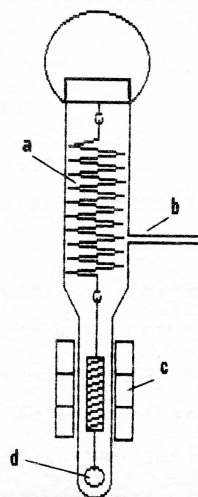
Elektrostatické síly, které vznikají v případě, že částice adsorbentu mají elektrostatický náboj. Příkladem je adsorpce iontů plynu nebo páry látkou s iontovou strukturou (např. krystal KCl). Plyny jsou však velmi málo disociovány v ionty a proto je tento případ adsorpce málo důležitý.

van der Waalsovy disperzní síly jsou síly fyzikální a jsou jimi drženy pohromadě např. molekuly plynu a nepolárních kapalin. Tyto síly se uplatňují u látek, které mají stálý elektrický dipól. Značný dipólový moment má voda. Tato vazba se vyznačuje poměrně malou vazebnou energií a uplatňuje se slabě i v případě, že nastává chemisorpce nebo převažují elektrostatické síly.

Chemická vazba (chemisorpce) nastává v případě vazby molekul plynu (páry) s adsorbentem chemickými silami. Vazebná energie chemisorpce je větší, než v případě van der Waalsovy vazby.

K adsorpci dochází u všech typů látek tuhé fáze, tedy i u "nekrystalických" makromolekulárních organických látek. U polárních makromolekulárních organických látek dochází k adsorpci molekul vody na hydrofilních skupinách, a to vlivem van der Waalsových sil

a tzv. vodíkových můstků. U nepolárních makromolekulárních látek se uplatňují pouze van der Waalsovy síly mezi molekulami vody a molekulami polymeru. Protože při této sorpci nelze přesně vyznačit adsorpční místa, hovoříme v tomto případě o "rozpuštění" molekul vody v polymeru.



Obr. 5.
Spirálové adsorpční váhy
a - spirála
b - přípoj k vývěvě
c - transformátor
d - adsorbent

Pro poznání vlivu vlhké atmosféry na tuhé dielektrikum je nutné umět zjišťovat adsorpční vlastnosti jednotlivých materiálů. K experimentálnímu studiu adsorpce se používají sorpční váhy. Princip např. Mc Bainových vah je na obr. 5. Ve svislé trubici, z níž se vyčerpá vzduch, je umístěna spirálová váha. Adsorbent je zavěšen na konec spirály. V dolní části trubice je v kapalném stavu malé množství sorbátu.

Mění-li se v dolní části trubice teplota T_2 , dochází ke změně tlaku par sorbátu. Ten se sorbuje zavěšeným adsorbentem. Hmotnostní přírůstek adsorbentu se projeví prodloužením spirály. K sorpci dochází při teplotě T_1 , která je pomocí termostatu udržována v horní části vah. Množství takto sorbovaného plynu pro daný tlak a teplotu můžeme obecně vyjádřit vztahem:

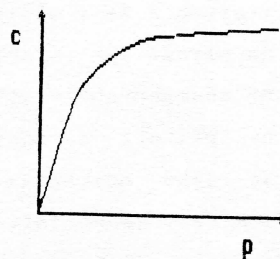
$$c = f(T, p) \quad (7)$$

Jestliže během experimentu měníme tlak plynu a teplotu necháváme konstantní, obdržíme závislost která se nazývá a(d)sorpční izoterma:

$$c = f(p)_T \quad (8)$$

Příklad průběhu obecné adsorpční izotermy je na obr. 6. Sorpce v tomto případě s tlakem vzrůstá až do stavu nasycení. Při malých tlacích vzrůstá sorbované množství s tlakem lineárně. Tuto skutečnost lze vystihnout vztahem:

$$c = s p \quad (9)$$



Obr. 6.
Obecný průběh sorpční izotermy

kde s je konstanta sorpce. Vztah (9) je také nazýván Henryho zákon. Byl odvozen pro soustavu kapalina - plyn. Při nízkých tlacích však platí i pro soustavu tuhá látka - plyn.

Při vyšších sorpcích lze adsorbované množství vyjádřit mocninovou závislostí:

$$c = s p^m \quad (10)$$

kde m je exponent < 1 . Křivka znázorňující tuto rovnici se nazývá Freundlichova izoterma. Nevystihuje plně jevy pozorované při vyšších tlacích vodní páry.

Zvýšení teploty při konstantním tlaku se projevuje zmenšením adsorpce. Stupeň snížení adsorpce se nedá předem přesně stanovit. Do značné míry závisí na vlastnostech sorbovaného plynu (páry). Obecně je adsorpce tím větší, čím snadněji pára nebo plyn kondenzuje. Z toho se odvozuje poznatek, že fyzikální adsorpci podmiňují stejné síly jako kondenzaci (van der Waalsovy síly). Obráceným pochodem k adsorpci je *desorpce*. Dochází k ní budeme-li snižovat tenzi plynu.

Velikost sorpce ovlivňuje rovněž polarita adsorbentu a sorbatu. Polární adsorbát adsorbuje polární plyny a páry více než nepolární adsorbent.

Interpretace sorpčních izoterm

Předpokládejme, že adsorbované molekuly zakotvují na tzv. adsorpčních místech a že v důsledku svého tepelného pohybu jsou schopny se vypařit zpět do plynné fáze. Tento předpoklad vede ke vzniku lokalizované monomolekulární adsorbované vrstvy. Existují i modely jednovrstvé nelokalizované adsorpce, při níž se částice pohybují po povrchu nezávisle na reliéfu a chovají se jako molekuly dvojdimenzionálního plynu. Teoreticky jsou zpracovány i modely jednovrstvé lokalizované adsorpce, ve kterých se předpokládá, že s přibývajícím adsorpcí se mění adsorpční teplo a modely, u kterých se adsorpční teplo sice nemění, ale mění se počet lokalizovaných míst na povrchu adsorbentu.

Langmuirova adsorpční izoterma

Předpokládejme, že adsorpce probíhá na adsorpčních místech homogenního povrchu jen do vytvoření jedné vrstvy a že adsorbované částice se vzájemně neovlivňují. To znamená, že molekula plynu, která narazí na již adsorbovanou molekulu, se okamžitě vrací do plynné fáze. Maximální adsorbované množství při dodržení těchto předpokladů odpovídá komplexnímu pokrytí povrchu adsorbovanou vrstvou molekul.

Nechť počet adsorpčních míst je σ_0 a počet právě adsorbovaných molekul σ . Za těchto předpokladů je ještě k dispozici $\sigma_0 - \sigma$ adsorpčních míst. Jestliže za jednu sekundu narazí n molekul na jednotkový povrch, potom adsorbovanou frakci lze vyjádřit vztahem:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} \quad (11)$$

Ze zákonů adsorpce vyplývá, že n molekul, které narazí na jednotkovou plochu, zde zůstane průměrnou dobu τ . Počet právě adsorbovaných molekul na jednotkovém povrchu potom je:

$$\sigma = n \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \tau \quad (12)$$

Tento výraz lze upravit do tvaru:

$$\sigma = \frac{n \sigma_0 \tau}{\sigma_0 + n \tau} \quad (13)$$

Podle kinetické teorie plynu lze počet molekul v jednotkovém objemu vyjádřit vztahem:

$$n = \frac{N_A}{\sqrt{2 \pi M R T}} \quad (14)$$

Označíme-li:

$$n \frac{\tau}{\sigma_0} = k_u \quad (15)$$

potom počet právě adsorbovaných molekul můžeme vyjádřit rovnicí:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{k_u}{1 + k_u} \quad (16)$$

která vyjadřuje tzv. *Langmuirovou adsorpční izotermu*.

Teorie adsorpce BET

Langmuirova izoterma popisuje průběh adsorpce, která vznikne v případě, že dojde k chemisorpci (stavu, kdy vznikne na povrchu monomolekulární vrstva). V reálných podmínkách se však může na adsorpčních místech vytvořit více adsorbovaných vrstev. Tento typ adsorpce vysvětluje teorie BET (podle autorů Brunauera, Emmetta a Tellera), která předpokládá stav "dynamické rovnováhy" každé adsorbované vrstvy. Výchozím bodem teorie BET je předpoklad, že adsorpční teplo všech molekul první vrstvy E_1 je stejné a adsorpční teplo následujících vrstev rovná se teplu kondenzačnímu E_L . Sumačním proce-

sem lze dospět k následující rovnici pro adsorpční izotermu splňující tento předpoklad:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a_t x}{(1 - x)(1 - x + a_t x)} \quad (17)$$

kde x je relativní tlak plynu p/p_0 a a_t je rovno:

$$a_t \approx e^{\frac{(E_L - E_L)}{R T}} \quad (18)$$

Rovnice (17) předpokládá, že povrch je zcela rovný a že při nasyceném tlaku je vzniklá vrstva nekonečně silná. Reálný izolant však nemá zcela rovný povrch. Adsorpce probíhá v kapilárně porézním prostoru a proto tloušťka adsorbovaných vrstev nemůže dosáhnout libovolně vysokých hodnot. Je-li maximální počet vrstev, které mohou v tomto kapilárním prostoru vzniknout, potom rovnice (17) přejde do tvaru:

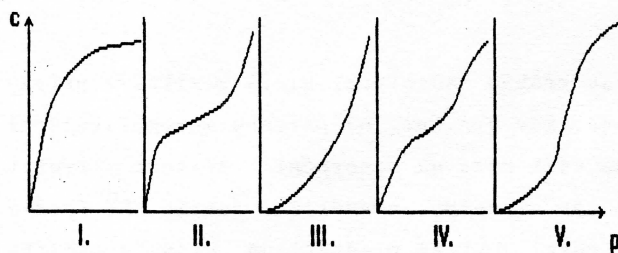
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a_t x}{1 - x} \frac{1 - (r + 1)x^r + rx^r + 1}{1 + (a_t - 1)x - a_t x^r + 1} \quad (19)$$

Pro $r = 1$ se tato rovnice redukuje na:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a_t x}{1 + a_t x} \quad (20)$$

což je Langmuirova rovnice.

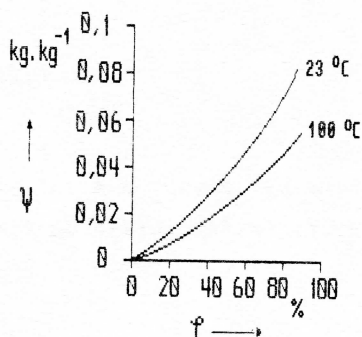
Teorie BET popisuje sorpční izotermy I, II, III typu (obr. 7.). Jak bylo vysvětleno, teorie předpokládá, že se na adsorbentu nejdříve vytvoří monomolekulární vrstva. Je-li tlak dostatečně vysoký, poutá první adsorbovaná vrstva další molekuly vodní páry ve druhé vrstvě, případně ve více nad sebou ležících vrstvách, přičemž k tomu stačí normální přitažlivá síla mezi molekulami vodní páry. I tato teorie, která vychází z Langmuirovy teorie předpokládá existenci adsorpčních center, na nichž jsou molekuly adsorbová-



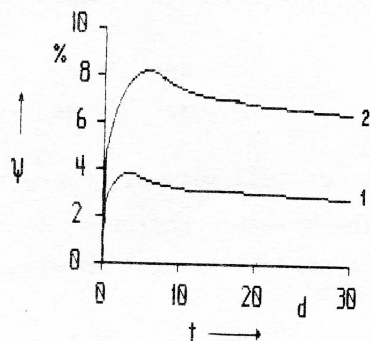
Obr. 7.
Základní typy sorpčních izoterm

ny, a které nepokrývají celý povrch izolantu. Brunauer, Deming a Teller rozšířili platnost rovnice (19) pro van der Waalesovu adsorpci plynu na typy IV a V, kdy se vyskytuje již kapilární kondenzace.

Podrobné studium sorpčních izoterm různých materiálů ukázalo, že lze izotermy utřídit do jedné z pěti uvedených základních skupin. Sorpční charakteristiky několika vybraných materiálů jsou na obr. 8. a 9.



Obr. 8.
Sorpční izotermy acetátového vlákna



Obr. 9.
Závislost sorbované vlhkosti
na čase u vláknitých materiálů
1 - papír
2 - sulfátová buničina

Adsorpční teplo

Při adsorpci plynu nebo páry na povrchu tuhé látky se uvolňuje teplo. Adsorpce je tedy exotermní proces na rozdíl od desorpce, která je endotermní děj. Znalost adsorpčního tepla má značný teoretický význam. Existují dva způsoby, jak vyjádřit tepelný efekt sorpčního děje a to pomocí:

- integrálního adsorpčního tepla, což je celkové množství tepla, které se uvolní při přijetí m g páry, plynu nebo 1 g odplyněné tuhé látky.
- diferenciálního adsorpčního tepla, které představuje Q joulů uvolněných při adsorpci m gramů páry nebo plynu látkou, která již předtím přijala m gramů sorbatu.

Adsorpční teplo tedy závisí na již adsorbovaném množství, vlastnostech tuhé látky a plynu a na teplotě. Většinou je u fyzikální adsorpce jednou až dvakrát větší než latentní teplo kondenzace adsorbované páry. Při chemisorpci má adsorpční teplo mnohem větší hodnotu než latentní teplo, neboť se při tomto druhu sorpce uplatňují chemické síly.

Při výpočtu adsorpčního tepla vycházíme z předpokladu, že při rovnováze je chemický potenciál všech složek heterogenní soustavy stejný. To znamená, že chemický potenciál adsorbované látky μ je v rovnováze s chemickým

potenciálem látky v plynném stavu μ' :

$$\mu = \mu' \quad (21)$$

Tyto chemické potenciály můžeme vyjádřit na základě teploty a tlaku pomocí diferenciálních rovnic:

$$\begin{aligned} d\mu &= V dp - S dT \\ d\mu' &= V' dp - S' dT \end{aligned} \quad (22)$$

kde V a V' jsou molární objemy adsorbované fáze resp. plynu, S a S' jsou příslušné molární entropie. Za předpokladu rovnosti diferenciálů $d\mu$ a $d\mu'$ můžeme z předcházejících rovnic odvodit:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S' - S}{V' - V} = \frac{\Delta S}{V' - V} \quad (23)$$

Zmenšená entropie se při tomto izotermickém ději rovná vydanému teplotu ΔH vztaženému k příslušné absolutní teplotě:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (24)$$

Jinak řečeno vydané teplo ΔH při teplotě T odpovídá molárnímu adsorpčnímu teplotu.

Protože molární objem adsorbované fáze je zanedbatelný ve vztahu k molárnímu objemu plynné fáze, lze V v rovnici (23) zanedbat a hodnotu V' můžeme zjistit ze stavové rovnice:

$$V' = \frac{RT}{p} \quad (25)$$

Po dosazení do (23) dostaneme:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (26)$$

Rovnice (26) se nazývá Clausius-Clapeyronova rovnice a popisuje závislost rovnovážného tlaku páry na teplotě obecně v soustavách kapalina - pára, tuhá látka - pára nebo adsorbovaná látka - pára. Pomocí Clausius-Clapeyronovy rovnice lze, známe-li tenze par při dvou blízkých teplotách T_1 a T_2 , vypočítat adsorpční teplo:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T^2} \quad (27)$$

Po úpravě dostaneme:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (28)$$

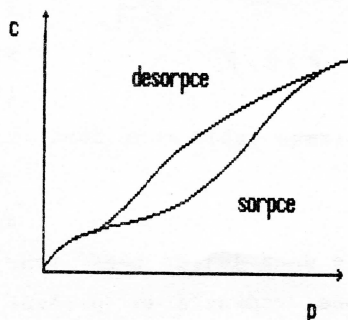
a odtud

$$H = \frac{2,303 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1} \quad (30)$$

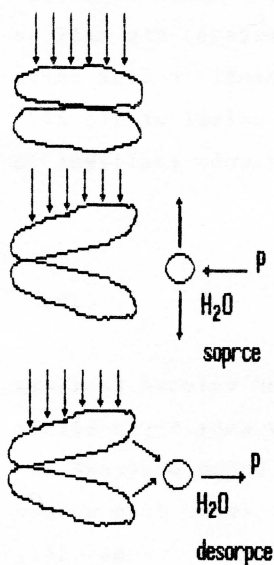
Sorpční hystereze

Snižuje-li se tenze vodní páry, dochází k procesu obrácenému k adsorpci a to desorpci vodní páry z povrchu. Porovnáme-li průběh adsorpční a desorpční křivky, můžeme zjistit určitý nesouhlas v průběhu sorbovaného množství (obr. 10.). Tento nesouhlas nazýváme sorpční hystereze.

Pro vysvětlení sorpční hystereze neexistuje jednoznačná teorie. Jedna spojuje sorpční hysterezi s kapilární kondenzací. Jiná vychází z předpokladu, že adsorbent



Obr. 10.
Hystereze u sorpčně-desorpční izotermy



Obr. 11.
Mechanismus bobtnání

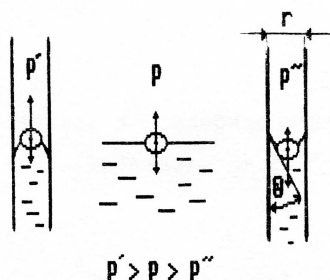
při příjmu sorbatu bobtná. Toto bobtnání způsobí trhání

adsorbentu. Tím dojde k náhlému porušení povrchových sil a zvýšení sorpční plochy uvnitř adsorbentu. V další etapě sorpčního procesu je bobtnání omezeno elastickou soudržností a je přibližně úměrné povrchovému tlaku (obr. 11.). Povrchové síly se totiž mění se vzdáleností. Proto jsou síly, které strukturní skladbu roztrhnou slabší než síly, které působily původně proti tomuto trhání. Při zpětném přechodu se soustava zcela "uzavře", až když tlak vyvolávající rozevření ustoupí a uplatní se opět slabší povrchové síly. K tomu dojde s určitým časovým zpožděním a projeví se to zbytkovým sorbovaným množstvím v materiálu.

Hystereze je buď reprodukovatelná (v tom smyslu, že může být několikrát za sebou měřena) nebo nereprodukovatelná. Z hlediska klasifikace degradačních procesu je sorpční hystereze vodní páry částečně vratný děj znehodnocování.

2.2.2 Kapilární kondenzace

Napětí nasycené vodní páry nad zakřiveným povrchem je jiné než nad povrchem rovinným (obr. 12.). Nad konvexním povrchem je větší, nad povrchem konkávním je menší. Změna tenze páry se zakřivením povrchu kapaliny je



Obr. 12.

Mechanismus zaplňování pórů

srozumitelná z hlediska kinetické představy. Můžeme si představit, že molekuly kapaliny v rovinném povrchu jsou ponořeny z poloviny do kapaliny. Molekuly tvořící konvexní povrch, jsou ponořeny do kapaliny jen z menší části, molekuly tvořící konkávní povrch, z větší části. Z toho důvodu působí na molekuly konvexního povrchu směrem dovnitř kapaliny menší síly a na molekuly konkávního povrchu větší síly než na molekuly rovinného povrchu. Molekuly konvexních povrchů se proto snadněji vypaří než molekuly rovných povrchů,

a tím je dána jejich větší tenze páry.

Voda vsáknutá do porézní hmoty, v níž vyplňuje kapilární prostory, smáčí stěny kapilár a vytváří konkávní povrch. Pro jednoduchost si představme póry jako kruhově válcové kapiláry o různých poloměrech. Čím užší je kapilára, tím větší je zakřivení povrchu kapaliny a tím menší je tlak páry, která je s kapalinou v rovnováze. Ke každému tlaku páry náleží určitá křivost povrchu kapaliny, která je s párou v rovnováze. Poloměr zakřivení je dán Thomsonovým vztahem:

$$r = \frac{2 \sigma V}{R T \log (p/p_0) \cos \theta} \quad (30)$$

Při tlaku p páry budou zaplněny kapalinou všechny válcové kapiláry s menším r , než jaký se vypočte ze vztahu (30), a všechny kapiláry s větším průměrem budou prázdné. Se zvětšujícím se tlakem páry se budou postupně zaplňovat kapiláry s větším r kondenzovanou párou. Proto tento druh sorpce vodní páry označujeme kapilární kondenzací. Čím je smáčení nedokonalejší, tzn. čím je stykový úhel větší, tím jsou podmínky pro kapilární kondenzaci méně příznivé.

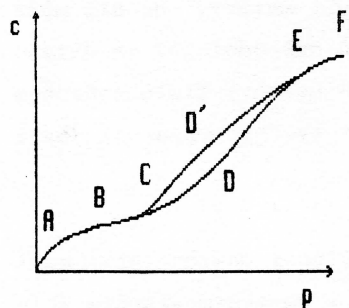
Není samozřejmě nutné předpokládat jen cylindrické kapiláry. Při libovolném tvaru póru a kapilárním prostorů budou existovat povrchy kapaliny určitého středního zakřivení, které budou při určitém tlaku, daném Thomsonovou rovnicí, v rovnováze s párou. Závislost tlaku vodní páry nad meniskem a poloměrem kapiláry je v tab. 5. [6].

V kapilárách s poloměrem větším než 107,7 nm se tlak nad meniskem prakticky rovná tlaku nad rovinným povrchem. V kapilárách této velikosti ke kapilární kondenzaci nedochází. Takové kapiláry se nazývají makrokapiláry (*makropóry*) a mohou se zaplnit jen při bezprostředním styku s kapalnou vodou. Dolní mez, pod níž o kapilární kondenzaci nelze uvažovat, tvoří póry, které se svou velikostí blíží řádově průměru molekuly vodní páry. Takové póry se nazývají *mikropóry* a plní se přímo při adsorpci za nízkých tlaků. Póry, v nichž dochází ke kapilární kondenzaci a leží tedy na přechodu od makropóru k mikropórům, se nazývají *přechodné póry*. Kapilární kondenzace je vázána pro různé kapaliny na interval poloměrů pórů od 2 do 100 nm a uplatňuje se v rozmezí tlaků $p/p_0 = 0,3$ až 1. U vody je toto rozmezí tlaků menší (asi od 0,8 do 1).

p/p_0	r (nm)	p/p_0	r (nm)
0,10	0,46	0,70	3,01
0,20	0,67	0,80	4,83
0,30	0,89	0,90	10,25
0,40	1,17	0,95	21,90
0,50	1,56	0,99	107,50
0,60	2,11	0,999	1077

Tab. 5.
Snížení tlaku vodní páry nad meniskem
v závislosti na poloměru kapiláry

Pochopení kapilární kondenzace dovoluje vysvětlit celý proces fyzikální adsorpce. Při malých hodnotách tlaku se nejdříve zaplní mikropóry a u přechodných pórů a makropórů se na stěnách vytvoří adsorbované vrstvičky. Ty se postupně zesilují (polymolekulární adsorpce) až s dalším růstem vytváří menisky typické pro přechodné póry, které se mohou začít zaplňovat kapilární kondenzací.



Obr. 13.
Sorpčně-desorpční izoterma
IV. typu

Na obr. 13. je uvedena adsorpční izoterma kapilárně porézní látky. Bývá to zpravidla izoterma IV. typu. Je patrné, že při nižších tlacích vodní páry (větev A, B, C) probíhá v pórech látky polymolekulární adsorpce. Kapilární kondenzace se uplatňuje až při vyšších relativních tenzích páry. Je příčinou stoupání adsorpční izotermy na větvi CDEF. Na úseku EF jsou všechny kapiláry úplně zaplněny a nemůže v nich kondenzovat další vodní pára. Stadium, kdy se začnou zaplňovat makropóry ($p/p_0 = 1$), není již na adsorpční izotermě zjevné.

Celý proces adsorpce kapilárně porézní látkou, a tudíž celý průběh sorpční izotermy není možné vysvětlit pouze teorií kapilární kondenzace. Ta se týká jen části izotermy při vyšších hodnotách. Část izotermy při nižších tlacích popisuje teorie polymolekulární adsorpce.

2.2.3 Transport vodní páry v neporézním materiálu

Při dlouhodobém styku materiálu ve vlhké atmosféře dochází k transportu vodní páry materiálem (navlhání). Molekuly vody postupují při tomto procesu od povrchu materiálu, který je ve styku s vlhkou atmosférou, směrem dovnitř materiálu.

V případě organických materiálů dochází k pronikání vlhkosti do materiálu *difuzí vodní páry*. Tento druh transportu vodní páry je označován jako aktivovaná difuze. Procesem aktivované difuze probíhá navlhání většiny izolantů z makromolekulárních organických látek. Podstata všech názorů na aktivovanou difuzi v polymerech spočívá v tom, že difundující částice jednak vibruje, jednak se pohybuje postupně do stále nových rovnovážných pozic, pokud systém částice - polymer získává dostatečné množství kinetické energie (aktivační energie). Ve většině polymerů je této aktivační energie zapotřebí pro tzv. "tvorbu děr" v polymeru, tj. k separaci částí makromolekul polymeru.

Mechanismus difuze vysokomolekulárními organickými látkami lze rozdělit do tří základních strukturálních typů:

Difuze I. typu předpokládá, že v látce neexistují žádné prostory trvalého charakteru. Látka se vyznačuje velkou pohyblivostí jednotlivých článků makromolekul. Molekula vody koná v látce vibrační pohyb kolem určité polohy, dokud se pohybem článků sousedních řetězců nevytvoří mezery, do níž může molekula vody difundovat. Opětným přiblížením článků makromolekul se difundující molekula zastaví a vibruje opět kolem určité polohy. Tímto způsobem projde molekula vody řadou mezer. Pravděpodobnost tvorby mezer je malá a difuze molekul vody je tedy pomalá.

Difuze II. typu vychází z představy, že jednotlivé články makromolekul mají omezenou pohyblivost a kmitají kolem určitých poloh s omezeným stupněm volnosti. V takovýchto látkách existují vnitřní prostory trvalého charakteru (preexistující). Na vnitřním povrchu existují adsorpční místa (hydrofilní radikály), na které se vážou molekuly vody. Molekula, která je adsorbovaná v adsorpčním místě není v klidu, ale kmitá kolem určité rovnovážné polohy tak dlouho, dokud nedosáhne energie pro desorpci, při které může přejít na

sousední adsorpční místo. Aktivační energie E_a se v tomto případě spotřebuje na vypaření adsorbované molekuly.

Difuze III. typu počítá s výskytem obou předchozích typů difuze. Objevuje u většiny polymerních látek.

Obecné difuzní zákony

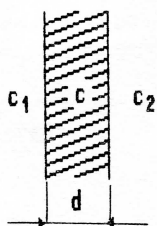
K difuzi dochází vždy když gradient koncentrace částic v daném směru je různý od nuly. Obecně je difuze popsána Fickovými zákony, které se uvádějí v diferenciálním tvaru:

$$J = \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (31)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (32)$$

Množství difundujících molekul dm , které projdou za jednotku času jednotkovou plochou, kolmou ke směru difuze se nazývá hustota difuzního toku J a platí pro ni I. Fickův zákon (31). Zákon platí pouze pro ustálený stav. Chceme-li postihnout časovou změnu koncentrace, musíme použít II. Fickův zákon (32), který charakterizuje neustálený stav.

Hustota difuzního toku je přímo úměrná gradientu koncentrace dc/dx , kde c je koncentrace částic v místě x . Veličina D vyjadřuje difuzní koeficient, přičemž záporné znaménko vyjadřuje, že difuze směřuje z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací.



Obr. 14.
Transport vodní páry deskou

Difuzní koeficient závisí na koncentraci difundující složky, na polohových souřadnicích a na čase. Budeme-li uvažovat, že difuzní koeficient je konstantní, je možno získat obecné řešení difuzních rovnic pro nejrozdílnější počáteční a okrajové podmínky.

Pro studium navlhání izolantů je nejběžnější případ difuze do materiálu ve tvaru rovinné desky. Rovinnou desku si představujeme jako prostor ohraničený dvěma rovnoběžnými plochami ($x = 0$ a $x = d$, šířka desky je d). Nejdříve budeme uvažovat *neustálený stav*, pro hraniční podmínky (obr. 14.):

$$\begin{aligned} c &= c_1, & x &= 0, & t &\geq 0 \\ c &= c_2, & x &= d, & t &\geq 0 \\ c &= f(x), & 0 < x < d, & t &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Deska na počátku neobsahuje sorbovanou vodu. Řešením II. Fickova zákona pro

nestacionární stav ve tvaru trigonometrické řady lze vypočítat:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2k+1)^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (34)$$

kde m_t je množství vlhkosti přijaté deskou v době od $t = 0$ do t a m_∞ je odpovídající množství přijaté vlhkosti od $t = 0$ do doby, kdy sorbované množství vody v desce již nestoupá ($t = \infty$).

Známe-li závislost $m_t/m_\infty = f(t)$, např. jako výsledek experimentu, můžeme pro $m_t/m_\infty = 0,5$ zjistit hodnotu t/d^2 a dosadit do rovnice (34). S chybou asi 0,001 % pak můžeme stanovit hodnotu difuzního koeficientu:

$$D \approx \frac{0,04939}{(t/d^2)_{0,5}} \quad (35)$$

Není-li difuzní koeficient konstantní, což je např. u některých polymolekulárních látek, zjistí se střední hodnota proměnného difuzního koeficientu, přes obor koncentrací příslušné sorpční křivky ze vztahu:

$$\bar{D} = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D \, dc \quad (36)$$

kde D je difuzní koeficient koncentračně proměnný.

Pro počáteční stádium difuze, dokud je koncentrace vlhkosti ve středu desky značně odlišná od koncentrace v $x = 0$, lze desku pokládat za nekonečný poloprostor. Z Fickovy rovnice vztah lze pro toto stádium difuze odvodit vztah:

$$c = c_1 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (37)$$

kde $\operatorname{erf}()$:

$$\operatorname{erf}(k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ k - \frac{k^3}{3 \cdot 1!} + \frac{k^5}{5 \cdot 2!} - \frac{k^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right\} \quad (38)$$

pro

$$k = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (39)$$

Známe-li c/c_1 na x pro různé doby difuze, můžeme s využitím vztahů (37)

a (38) stanovit sorbované množství na čase do nekonečného poloprostoru ze vztahu:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{d} \quad (40)$$

Uvažujme nyní difuzi do rovinné desky při *ustáleném stavu*. Za předpokladu, že D je konstantní II. Fickova rovnice se redukuje na:

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = 0 \quad (41)$$

Po dvojí integraci této rovnice dostaneme:

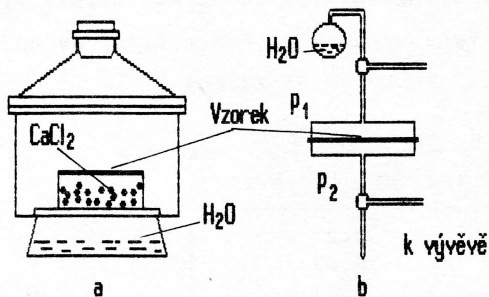
$$\frac{c - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{x}{d} \quad (42)$$

S ohledem na I. Fickovu rovnici a tento vztah můžeme množství vodní páry, které projde deskou vyjádřit vztahem:

$$M = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{(c_1 - c_2)}{d} \quad (43)$$

Stanovení koeficientu propustnosti

Odvozené vztahy pro rozložení koncentrace vlhkosti v rovinné desce umožňují stanovit koeficient propustnosti materiálu. Uspořádání experimentu



Obr. 15.

Měření propustnosti

a - měření za izobarických podmínek

b - měření za rozdílu tlaku

pro měření propustnosti je takové, že vzorek (membrána), jejíž propustnost zjišťujeme, odděluje dva prostory. Jeden z nich obsahuje penetrát (vodní páru) o konstantním tlaku p_1 , ve druhém je penetrát udržován na tlaku $p_2 < p_1$, přičemž na začátku pokusu neobsahuje membrána žádnou sorbovanou vodu (obr. 15.b). V ustáleném stavu lze s ohledem k výrazu (43) napsat:

$$P = \frac{M}{S \frac{p_2 - p_1}{d} t} \quad (44)$$

kde P je koeficient propustnosti, který udává množství plynu, které projde

za normálních podmínek za 1 s jednotkovou plochou S o jednotkové tloušťce membrány při rozdílu tlaku $p_2 - p_1$.

Z I. Fickova zákona vyplývá souvislost mezi difuzním koeficientem a koeficientem propustnosti:

$$P = D \frac{c}{p} \quad (45)$$

Poměr c/p je v Henryho zákoně konstanta rozpustnosti s , takže pro koeficient propustnosti platí vztah:

$$P = D s \quad (46)$$

Difuzní koeficienty a koeficienty propustnosti vybraných lakových filmů jsou uvedeny v tab. 6.

Závislost difuzního koeficientu a koeficientu propustnosti na teplotě

Difuzní koeficient a koeficient propustnosti jsou veličiny závislé na teplotě. Tato závislost je vyjádřena rovnicí Arrheniova typu:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{R T}} \quad (47)$$

$$P = P_0 e^{-\frac{E_P}{R T}} \quad (48)$$

kde E_D , E_P jsou aktivační energie pro difuzi resp. penetraci, D_0 a P_0 jsou hodnoty difuzního koeficientu resp. koeficientu propustnosti při absolutní nule. Vychází-li závislost $-\ln P$ na $1/T$ přímková, lze ze sklonu přímky vypočítat hodnotu aktivační energie. Pro výše uvedené nátěrové filmy se hodnoty E_P pohybují v rozsahu teplot 25 až 45 °C kolem 25 kJ.mol⁻¹.

Lak	D (cm ² .s ⁻¹)	P (mg.cm ⁻¹ .h ⁻¹ .MPa ⁻¹)
O 1905	4,3.10 ⁻⁹	0,23
U 1005	2,4.10 ⁻⁹	0,69
AN 21	3,3.10 ⁻⁹	0,34
BT 55	2,1.10 ⁻⁸	0,91

Tab. 6. Difuzní koeficienty a koeficienty propustnosti vybraných lakových filmů

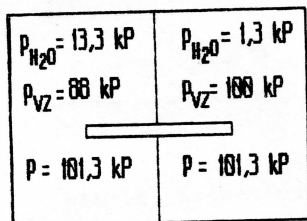
2.2.4 Transport vodní páry v kapilárně porézním materiálu

Základním typem transportu vody v makromolekulárních organických látkách při jejich navlhání v prostřední vodní páry je difuze. U některých technických, zejména nehomogenních izolantů, jsou však pozorovány odchylky

od tohoto degradačního procesu. Ve většině případů jsou způsobeny tím, že difuze - jako základní děj - je provázena ději dalšími. V kapilárně porézních látkách se mohou uplatnit následující typy transportu vody:

Volná difuze vodní páry vzduchem v pórech kapilárně porézní látky

Představme si, že máme dva volné prostory, které navzájem spojuje válcová kapilára (obr. 16). Prostory jsou vyplněny směsmi vodní páry se vzduchem, jež mají stejnou teplotu a tlak. Jejich



Obr. 16.
Volná difuze v trubici

složení (parciální tlaky plynů v obou směsích) se však liší. Vyrovnání těchto rozdílů se děje difuzí, jež probíhá beze změny teploty i tlaku. Molekuly vodní páry budou difundovat vzduchem v kapiláře zleva doprava, molekuly vzduchu zprava doleva. Pro difuzi obou plynů v trubici platí I. Fickův zákon:

$$\frac{dn_1}{dt} = -D_{12} \frac{dc_1}{dx} \quad (49)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -D_{21} \frac{dc_2}{dx} \quad (50)$$

kde dc_1/dx , dc_2/dx jsou koncentrační spády obou plynů ve směru hlavní osy trubice a dn_1/dt , dn_2/dt je počet molekul, který za časovou jednotku pronikne plošnou jednotkou roviny kolmé k hlavní ose trubice. Konstanty D_{12} a D_{21} jsou difuzní koeficienty plynu 1 (vodní páry) v plynu 2 (vzduchu) a naopak.

Pomocí kinetické teorie plynu lze vyrovnání rozdílů v koncentracích obou plynů vysvětlit tepelným pohybem a srážkami molekul. Tento proces neprobíhá u obou plynů stejně rychle. Molekuly lehčího plynu proniknou za stejnou dobu dál než molekuly plynu těžšího. Tím by se ale porušila tlaková rovnováha směsi. Aby k tomu nedocházelo, musí tepelný (chaotický) pohyb překrývat proudění.

Vysvětlený mechanismus proudění je podstatou volné difuze v porézní látce. Aby se jednalo o volnou difuzi, musí mít póry větší poloměr než je střední volná dráha molekul difundujícího plynu. A to proto, aby bylo možné zanedbat srážky molekul plynu se stěnami pórů.

Povrchová difuze molekul vody na stěnách pórů.

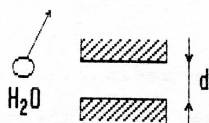
U porézních látek je možná i tzv. povrchová difuze. K povrchové difuzi dochází proto, že adsorbované molekuly mají na povrchu určitou pohyblivost. Zachycují se sice na určitých místech povrchu s vyvinutými adsorpční-

mi silami (adsorpční místa), avšak i mezi těmito místy je možný přechod (obr. 17.).

Knudsenovo molekulární proudění

Mějme opět válcovou trubici, jež spojuje dva prostory o různém tlaku plynu, avšak jejíž rozměr je velmi malý v porovnání se střední volnou dráhou molekul plynu (obr. 18.). Molekuly plynu procházející trubicí z místa vyššího tlaku na místo nižšího tlaku, se v tomto případě řídí zcela jiným zákonem než je zákon laminárního toku plynu. Tento zákon se nazývá Knudsenovo molekulární proudění.

Je-li střední volná dráha molekuly větší než rozměr kapiláry, nelze již považovat plyn za kontinuum a při výkladu mechanických a tepelných vlastností plynu musíme vycházet z kinetických představ. Teorie se velmi zjednoduší, je-li střední volná dráha značně větší než rozměr kapiláry. V tom případě je počet vzájemných srážek molekul v prostoru kapiláry nepatrný a zanedbatelný oproti počtu srážek molekul se stěnami kapiláry. Molekula se pohybuje trubicí stálou rychlostí po přímé dráze tak dlouho, až narazí na stěnu.



Obr. 18.

Molekulární proudění

Kdyby byla stěna absolutně hladká a neadsorbující, odrazily by se od ní všechny molekuly pružně.

Ve skutečnosti se část molekul dopadajících na stěnu pružně odrazí, zatímco zbytek je stěnou adsorbován a po určitém prodlení na povrchu stěny vyslán ve všech směrech stejnoměrně, nezávisle na tom, jaké byly rychlosti a směry molekul dopadajících. Tento jev se nazývá *difuzní reflexe*.

Vlivem difuzní reflexe je určitá frakce molekul dopadlých na stěnu trubice reflektována nazpátek. V trubicí se musí počet molekul, jež dopadnou za jednotku času na plochu jednotkového povrchu, měnit od místa k místu, neboť jinak by žádné molekuly neprošly trubicí (při chybění koncentračního spádu by z každého místa trubice bylo emitováno stejné množství dopředu i dozadu). Počet částic procházejících na určitém místě trubice jedním směrem, je přímo úměrný koncentračnímu spádu. Jsou-li na koncích trubice délky l stálé tlaky plynu p_1 a p_2 a teploty T_1 a T_2 , pak proudí ve stacionárním stavu z jedné strany na druhou n molekul plynu:

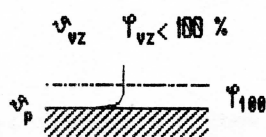
$$n = \frac{1}{2l} \frac{N_A}{\sqrt{(2\pi M R)}} \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) \quad (51)$$

Odděluje-li trubice dva prostory, jež obsahují směsi plynu stejné teploty, ale různých tlaků, prochází trubicí každý plyn obsažený ve směsi tak, jako by ostatní plyny v trubici nebyly.

Budeme-li zmenšovat poloměr pórů, přejdeme od Knudsenova molekulárního proudění k aktivované difuzi. Při omezení poloměrů pórů se totiž difundující molekuly pohybují v potenciálním poli povrchu tuhé látky, takže jejich přechod na sousední adsorpční místo vyžaduje aktivační energie.

2.2.5 Transport kapalně vody k materiálu

Dojde-li k prudké změně teploty prostředí, vyrovnávání teploty mezi okolím a povrchem materiálu se odehrává v mezní vrstvě nad povrchem



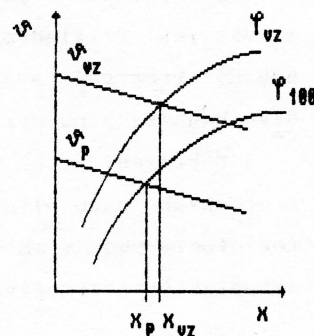
Obr. 19.

Kondenzace vody na povrchu

(obr. 19.). Vzduch se v této vrstvě nasytí vodní párou a protože relativní vlhkost nemůže překročit 100 %, zbytek vody se vysráží na povrchu ve formě zkondenzované vody. O množství takto vzniklé vody na povrchu si lze učinit představu z obr. 20.

K obdobnému jevu dochází i ve vzduchu (na kondenzačních jádrech prachu, nečistotách a pod.). Takto zkondenzovaná vodní pára může sedimentovat na povrchu a vytvářet zde vrstvy vody v kapalně fázi.

Protože množství vody vzniklé těmito mechanismy na povrchu materiálu je mnohonásobně větší než popsány sorpčními jevy, je i vlhkostní znehodnocení materiálu výraznější. Zejména tehdy, je-li k tomu ještě povrch znečištěn rozpustnými látkami.



Obr. 20.

Zkondenzované množství vodní páry na povrchu ochlazeném na teplotu rosného bodu

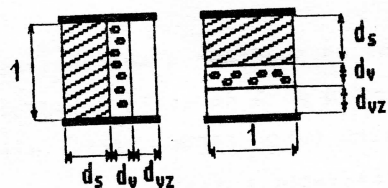
2.3 Vlhkostní degradace tuhých izolantů

K hodnocení vlivu vlhkosti na elektrické vlastnosti tuhých izolantu je nutné přistupovat z hlediska vazby mezi sorbovanou vodou a tuhými fázemi a z hlediska proměnnosti elektrických vlastností v průběhu navlhání. Vazbu vody v materiálu lze hodnotit z hlediska:

Makroskopického

Makroskopický model považuje sorbovanou fázi za izolovanou složku v materiálu a nebere zřetel na molekulární charakter adsorbované vody a na

formy vazby molekul vody s materiálem. Předpokládá, že suchá substance, voda a vzduch se ve vlhkém materiálu vyskytují izolovaně a navzájem se neov-



Obr. 21.
Makroskopický model navlhého dielektrika

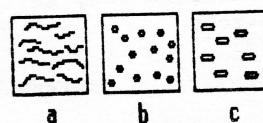
livňují (obr. 21.). Ve skutečnosti v místech vazby vody s materiálem má materiál jiné dielektrické vlastnosti než suchý materiál. Kromě toho se mění vlastnosti vody rozpuštěné v materiálu. Makroskopický model je tedy značně zjednodušení a skutečný stav přibližuje velmi omezeně. Je však názorný a alespoň kvalitativně

vysvětluje některé závislosti pozorované v rovnovážných soustavách vodní pára - izolant.

Mikroskopického

Mikroskopický model rozlišuje dvě základní vazby vody v elektroizolačních materiálech. Schematické znázornění těchto vazeb, ve formě řezů je na obr. 22. Zobrazení představuje izolant s vrstvenou strukturou. Příkladem pro tento druh struktury mohou být vrstvené tvrzené papíry nebo tkaniny. Vodivé kanálky jsou orientované ve směru vrstev.

Zobrazení b, c představuje rozložení vody ve sférických nebo elipsoidních dutinkách. S tímto rozložením vody v materiálu se můžeme setkat u reaktoplastů a termoplastů.



Obr. 22.
Mikroskopický model dielektrika
a - kanálky
b, c - sférické útvary

Molekulárního

Molekulární model se dívá na navlhle dielektrikum jako na homogenní systém, v němž se všechny složky materiálu společně podílí na dielektrických vlastnostech izolantu.

Většina teorií o vlivu vlhkosti na elektrické parametry izolantů je založena na makroskopických, ojediněle na mikroskopických, představách o rovnováze mezi sorbovanou a tuhou fází. Nerespektují tedy vyjimečné vlastnosti rozhraní a vzájemné vztahy mezi sorbovanou a tuhou fází.

2.3.1 Vliv vlhkosti na vnitřní odpor

Pro vyjádření závislosti vnitřního odporu na obsahu vody v materiálu vyjdeme nejdříve z makroskopického modelu. Nechť jednotková krychlička ma-

teriiálu je tvořena vrstvou suché substance o tloušťce d_s , vrstvou vody o tloušťce d_v a vrstvou vzduchu tloušťky d_{vz} (obr. 21.). Platí tedy:

$$d_s + d_v + d_{vz} = 1 \quad (52)$$

Pro paralelní uspořádání jednotlivých složek v krychličce je odpor R měřený mezi elektrodami:

$$\frac{1}{R} = \frac{d_s}{\rho_s} + \frac{d_v}{\rho_v} + \frac{d_{vz}}{\rho_{vz}} \quad (53)$$

a pro sériové uspořádání složek:

$$R = d_s \rho_s + d_v \rho_v + d_{vz} \rho_{vz} \quad (54)$$

Ve skutečnosti jsou jednotlivé složky uspořádány v materiálu nepravidelně. Pro elektrický odpor potom platí obecný vztah:

$$R^k = d_s \rho_s^k + d_v \rho_v^k + d_{vz} \rho_{vz}^k \quad (55)$$

přičemž k leží podle způsobu uspořádání složek v intervalu $k < 1, -1 >$.

Předpokládejme, že při změně obsahu vody v materiálu zůstane d_s konstantní a bude se měnit d_{vz} a d_v tak, aby vztah (52) zůstal zachován. Obsah vlhkosti v materiálu můžeme vyjádřit pomocí závislosti:

$$\psi = \frac{M_v}{M_v + M_s} \quad (56)$$

Zavedeme-li do tohoto vztahu měrné hmotnosti jednotlivých složek obdržíme:

$$\psi = \frac{s_v d_v}{s_v d_v + s_s d_s} \quad (57)$$

kde s_v , s_s jsou měrné hmotnosti vody a suchého materiálu. Z (57) můžeme spočítat tloušťku vrstvy vody:

$$d_v = \frac{\psi}{1 - \psi} = \frac{s_s d_s}{s_v} \quad (58)$$

a z (52), (58) vyjádřit tloušťku vzduchové vrstvy:

$$d_{vz} = 1 - \left(d_s + \frac{\psi}{1 - \psi} \frac{s_s d_s}{s_v} \right) \quad (59)$$

Po dosazení (59) do (55) a úpravě dostaneme výraz pro vnitřní odpor navlh-
lého dielektrika:

$$R^k = \frac{\psi}{1 - \psi} \frac{s_s}{s_v} d_s (\rho_v^k - \rho_{vz}^k) + d_s (\rho_s^k + \rho_{vz}^k) + \rho_{vz}^k \quad (60)$$

Se změnou obsahu vlhkosti v materiálu se bude měnit především veličina k .
Zápornější hodnoty k budou odpovídat spíše vyšším obsahům vlhkosti, kdy
vlhkost tvoří souvislé spoje mezi elektrodami. Pro $k = -1$ přejde rovnice
(60) do tvaru:

$$\frac{1}{R} = \frac{\psi}{1 - \psi} \frac{s_s}{s_v} d_s \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_{vz}} \right) + d_s \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_{vz}} \right) + \frac{1}{\rho_{vz}} \quad (61)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{\psi}{1 - \psi} A + B \quad (62)$$

kde

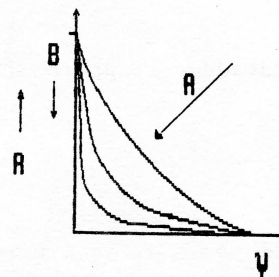
$$A = \frac{s_s}{s_v} d_s \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_{vz}} \right) \quad (63)$$

$$B = d_s \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_{vz}} \right) + \frac{1}{\rho_{vz}} \quad (64)$$

Vzhledem k tomu, že $\rho_{vz} \gg \rho_v$ je celková vodivost $1/R$ stoupající funkcí
koncentrace vody v materiálu. Výraz A ovlivňuje str-
most této funkce a konstanta B její počátek. Poměry
pro různé hodnoty A , B a $k = -1$ osvětluje obr. 23.

Při odvození vnitřního odporu pro mikroskopický
model vyjdeme z uspořádání a na obr. 22. a provedeme
zjednodušení, které spočívá v tom, že kanálky v jed-
notkové krychliče nahradíme jediným kanálem:

$$l' = k l \quad (65)$$



Obr. 23.
Závislost izolačního
odporu na provlhnutí
dielektrika

Koeficient k respektuje to, že kanálky nespojují elektrody nejkratší ces-
tou. Průřez kanálku nechť je:

$$S_k = \frac{V_k}{k l} \quad (66)$$

kde V_k je objem vody v kanálcích. Odpor kanálků můžeme vyjádřit vztahem:

$$R_k = \rho_v \frac{(k l)^2}{V_k} \quad (67)$$

Předpokládáme-li, že kanálky jsou zanedbatelnou částí objemu krychličky, lze za odpor vlastního izolantu pokládat měrný odpor ρ_i materiálu bez kanálků a celkový odpor R_c vypočítat ze vztahu:

$$R_c = \frac{R_i R_k}{R_i + R_k} = \frac{\rho_i \rho_v (k l)^2}{\rho_i V_k + k^2 \rho_v l^3} \quad (68)$$

Protože měrný odpor vody ρ_v lze proti měrnému odporu izolantu ρ_i zanedbat, dostáváme opět jako dříve:

$$R_c = \rho_v \frac{(k l)^2}{V_k} \quad (69)$$

Se zvětšováním obsahu vody v kanálcích by se měl odpor podle tohoto vztahu zmenšovat. Ve skutečnosti současně se zvětšováním množství vody v materiálu se zmenšuje koeficient k , který respektuje nerovnost kanálků. To souvisí s naplňováním kanálků vodou a tedy zkrácením efektivních vodivých cest.

Výchozí předpoklad navlhání je platný jen pro materiály, jejichž vodi-
vé kanálky spojují obě elektrody. Neplatí pro materiály s ojedinělými přib-

ližně sférickými nebo elipsoidálními dutinkami naplněnými vodou, jak jsou znázorněny na obr. 22 b. Při výpočtu odporu krychličky s nahodile rozloženými dutinkami si pro zjednodušení představme, že v materiálu je n dutinek kulového tvaru s průměrem d (obr. 24.).

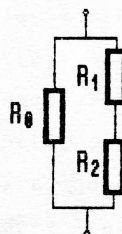
Obr. 24.
Řez navlhkým dielektrikem s kulovými dutinkami

Celou krychličku pomyslně rozřežeme ve směru elektrického pole na $n^{2/3}$ hranolků, které dutinky neobsahují a z nichž každý má odpor R_D , a dále na $n^{1/3}$ hranolků, v nichž je po $n^{1/3}$ dutinkách s odporem R_1 a $n^{2/3}$ výplní s odporem R_2 . Odpor jednoho hranolku bez dutinek je:

$$R_D = 4 \rho_i \frac{l^2 n^{2/3}}{4V - \pi d^2 l n^{2/3}} \quad (70)$$

Odpor jedné kulové dutinky naplněné vodou:

$$R_1 = \rho_v \frac{2}{\pi d} \quad (71)$$



Obr. 25.
Náhradní schéma dielektrika s kulovými dutinkami

a k tomu přistupuje odpor části izolantu mezi dutinkami:

$$R_2 = \frac{2 \rho_i}{\pi d} \left(\frac{2 l}{d} - n^{1/3} \right) \quad (72)$$

Pro celkový odpor krychle (obr. 25.) lze odvodit výraz:

$$R_c = \frac{2 \left(2 \rho_i^2 l n^{-2/3} - d n^{-1/3} (\rho_i^2 + \rho_i \rho_v) \right)}{\pi d^2 \rho_i + (1 - (\pi d^2 n^{2/3})/4l)(2 d n^{-1/3} (\rho_v - \rho_i) + \rho_i l n^{-2/3})} \quad (73)$$

Jestliže uvážíme, že rozměr d se blíží nule, platí:

$$R_c \approx \frac{4 \rho_i^2 l n^{-2/3}}{4 \rho_i l n^{-2/3}} = \frac{\rho_i}{1} \quad (74)$$

z čehož vyplývá, že nespojitě dutinky vyplněné vodou izolační odpor prakticky neovlivňují a celkový odpor je určován odporem izolantu.

V předcházejících úvahách jsme nerespektovali vazbu vody s materiálem. Mezi elektrickou vodivostí izolantu a charakterem jeho navlhnutí však existuje úzká souvislost, která se dá pro široký obor vlhkosti v materiálu vyjádřit vztahem:

$$\log \frac{1}{R} = a - b \psi \quad (75)$$

kde a , b jsou konstanty, které závisí na uspořádání elektrod, podmínkách měření, vlastnostech materiálu a ψ obsahu vlhkosti v materiálu.

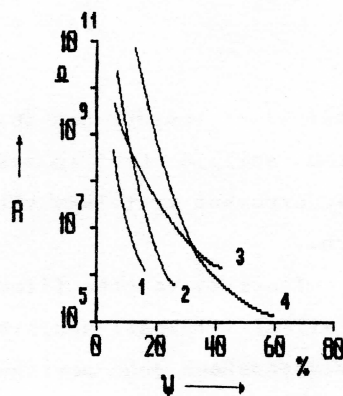
Výraz (75) se dá vztáhnout nejenom na materiály s homogenním rozložením vlhkosti (např. plastické hmoty), nýbrž i na izolanty se silně nehomogenním rozložením (anorganické nebo méně porézní materiály jako např. keramika). Množství vlhkosti přijaté keramikou je daleko menší než množství přijaté organickou plastickou hmotou. Přesto právě u keramiky je pokles odporu velmi značný. Je to způsobeno tím, že keramika mění v důsledku hydratace vrstvu vlhkosti v elektrolyt. Tento jev není u plastických hmot běžný.

Některé příklady splňující poměrně dobře závislost popsanou vztahem (75) jsou na obr. 26. [6]. V tomto zobrazení je nápadné, že křivky v logaritmickém znázornění neprobíhají jako přímky, nýbrž od určitého obsahu vlhkosti se zakřivují a jejich průběh je méně strmý. Pravděpodobně je to způsobeno změnou konstant a a b .

Vztah (75) platí v oboru vlhkosti, v němž je voda v materiálu hygrokopicky vázána. Na tento "vlhký" obor navazuje "mokrý" obor, sahající od

hygroskopického nasycení do vlhkosti, kterou je materiál maximálně schopen pojmout. Závislost vodivosti na obsahu vlhkosti souvisí i s formou vody v materiálu. U kapilárně porézních látek přestává platnost vztahu přibližně v oblasti, kde se začíná projevovat kapilární kondenzace a kde tudíž zřetelně začíná "mokrý obor".

Zvyšování elektrické vodivosti se vzrůstajícím obsahem vody lze objasnit tak, že pohlcená voda rozpouští a disociuje některé složky materiálu. To se projeví zvýšením její elektrolytické vodivosti. Koncentrace elektrolytu klesá se vzrůstajícím obsahem vody vlhké látky a tím vzrůstá vodivost, neboť elektrická vodivost vysoce koncentrovaných vodních roztoků vzrůstá se zmenšující se koncentrací.



Obr. 26.
Závislost izolačního odporu na obsahu vlhkosti
1 - bavlna
2 - dřevo
3 - polyvinylalkohol
4 - kůže

2.3.2 Vliv vlhkosti na povrchový izolační odpor

Elektrická vodivost na povrchu izolantu má převážně charakter iontového proudu, přičemž na povrchový odpor izolantu má podstatný vliv vrstvička adsorbované vody na jeho povrchu. Povrchová vodivost izolantu závisí hlavně na vlhkosti okolního prostředí. Povrchový izolační odpor se málo mění se změnami teploty okolí, ale značně se mění se změnami relativní vlhkosti vzduchu v blízkosti povrchu izolantu.

Množství adsorbované vlhkosti na povrchu fenolových pryskyřic a mnoha dalších organických materiálů roste úměrně s tlakem vodních par. Při přibližně dvojnásobném tlaku vodních par je na izolantu adsorbováno dvakrát tolik vody. Se stoupajícím tlakem vodních par se však značně rychleji zvětšuje povrchová vodivost dielektrika. Tak např. bylo zjištěno, že u fenolických lisovacích hmoty při zvýšení tlaku vodních par v poměru 1 : 1,8 vzroste povrchová vodivost přibližně v poměru 1 : 1000 [22].

Na iontovou vodivost má vliv i teplota. Se vzrůstem teploty se zvětšuje, vlivem menšího tření, pohyblivost iontů ve vodní vrstvičce adsorbované na povrchu izolantu a může se zvětšit i stupeň disociace. Vodivost vzrůstá s teplotou podle vztahu:

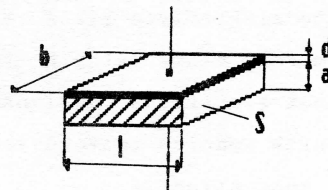
$$\gamma_p = A e^{\frac{E}{T}} \quad (76)$$

V malém intervalu teplot lze tuto rovnici vyjádřit ve zjednodušeném tvaru:

$$\gamma_p = a e^b \quad (77)$$

Zvýší-li se teplota nad 60 °C, zvětšení měrné vodivosti se s rostoucí teplotou snižuje. Lze to vysvětlit tím, že nad touto teplotou se vypařuje z adsorbované vrstvičky větší množství molekul vody než při nižších teplotách.

Tloušťka vodního filmu vytvořeného na povrchu izolantu závisí nejen na relativní vlhkosti okolního vzduchu, nýbrž i na vlastnostech materiálu a vlastnostech jeho povrchu. Povrchový izolační odpor se pak skládá z povrchového izolačního odporu samotného materiálu a z izolačního odporu vodního filmu adsorbovaného na povrchu (obr. 27.). Celkový odpor této paralelní kombinace je:



Obr. 27.
Izolační odpor povrchové vrstvy

$$R_c = \rho \frac{l}{S} = \frac{\rho_i \rho_p l l'}{S \rho_p l' + b d \rho_i l} \quad (78)$$

kde ρ_p , ρ_i jsou měrné odpory povrchové vrstvy a vlastního izolantu. Protože $\rho_p \ll \rho_i$ můžeme odvodit, že měrný odpor izolantu s povrchovou navlhkou vrstvičkou je:

$$\rho = \frac{a}{d} \rho_p \quad (79)$$

Vlastnosti samotného izolantu mnohdy výrazně ovlivňují hodnotu povrchového odporu. Z měření izolačního povrchového odporu na skle a následného výpočtu vyplynula tloušťka vodního filmu 2,5 μm. To je tloušťka která by byla již viditelná pomocí optické interference. Pokusy to však nepotvrdily. Tloušťka vodního filmu na povrchu skla je zřejmě značně menší, avšak vlivem alkálií vyloučených ze skla se vodní film stal vodivějším [22].

Na povrchovou elektrickou vodivost podstatně působí různé nečistoty schopné disociace, ať už jsou z materiálu nebo prostředí. Většinou již nepatrné stopy nečistot, analyticky nezjistitelné, stačí podstatně ovlivnit povrchovou vodivost izolantu.

Na povrchovou vodivost má také vliv mikrorelief povrchu izolantu. Čím je povrch izolantu členitější, tím větší množství vody se na něm adsorbuje. Povrchové prohlubeniny nebo kanálky se zaplní adsorbovanou vodou nebo vodou zkondenzovanou.

2.3.3 Vliv vlhkosti na permitivitu

Pro navlhlé dielektrikum by se dala obdobným postupem jako u vnitřního odporu odvodit závislost permitivity na stupni provlhnutí materiálu. Byl by to však formální vztah nevystihující skutečné poměry v izolantu. Voda je totiž zejména v plastických hmotách homogenně a molekulárně rozptýlená. To se musí projevit v celkové permitivitě navlhlého izolantu.

Vodivost čisté kapalně vody je dána schopností disociace molekul vody na ionty. Důsledkem této disociace je vysoká permitivita vody. Podle van't Hoffova vztahu je stupeň disociace α vody exponenciálně závislý na dielektrické konstantě:

$$\alpha \approx e^{-\frac{a}{\epsilon_{(c)} T}} \quad (80)$$

Předpokládáme-li, že i voda sorbovaná v izolantu je schopná disociace, potom s rostoucím obsahem vody v materiálu musí vzrůstat i permitivita navlhlého izolantu.

Za předpokladu kulovitých dutinek v dielektriku vyplněných vodou lze vyjádřit relativní přírůstek permitivity se vzrůstem koncentrace vlhkosti pomocí vztahu:

$$\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon}{\partial c} = 3 \frac{\epsilon_v - \epsilon_0}{\epsilon_v + 2\epsilon_0} \quad (81)$$

U některých polárních filmů a plastických hmot je skutečná hodnota relativního přírůstku permitivity větší, než jsou hodnoty vycházející z tohoto vztahu. To vede k názoru, že voda v těchto materiálech je rozložena molekulárně. Potom s přihlédnutím k Onsangervě rovnici pro malé koncentrace vody platí přesnější vztah:

$$\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon}{\partial c} = \frac{1}{\rho_v} 4\pi \epsilon_0 \frac{2\epsilon_0 + n_i^2}{2\epsilon_0^2 + n_i^2} \left[-\frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi \epsilon_0} + \frac{3}{4\pi} \frac{n_v^2 - 1}{2\epsilon_0 + n_v^2} + \right. \\ \left. + N_A \frac{\mu^2}{9 k T} \frac{(n_v + 2)^2 (2\epsilon_0 + 1)}{(2\epsilon_0 + n_v^2)^2} \right] \quad (82)$$

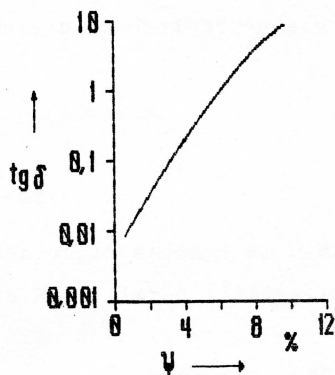
Vzorec (82) dobře vyhovuje pro nepolární dielektrika s malým obsahem vody. U polárních dielektrik jsou experimentálně zjištěné hodnoty větší. To se dá vysvětlit tím, že voda působí jako změkčovadlo a činí polární skupiny pohyblivější takže se i tyto skupiny podílejí na zvýšení permitivity.

2.3.4 Vliv vlhkosti na dielektrické ztráty

Při odvozování vlivu vlhkosti na dielektrické ztráty budeme vycházet z mikroskopického modelu navlhělého dielektika. S využitím (67) dostaneme pro dielektrické ztráty:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega R_c C} = \frac{V_k}{V} \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r k^2 \rho_v} \quad (83)$$

kde poměr V_k/V je míra navlhnutí materiálu. Zvětšováním V_k dochází, jak bylo již uvedeno k zmenšování činitele k . Proto lze očekávat nelineární závislost $\operatorname{tg} \delta$ na množství sorbované vody. Na obr. 28. [22] je vynesena závislost $\operatorname{tg} \delta$ na množství sorbované vody v papíru, který je typickým představitelem dielektika podle 22 a. Vynesený průběh výchozí předpoklad potvrzuje.



Obr. 28.
Závislost dielektrických ztrát na provlhnutí papíru

Při odvozování ztrátového činitele dielektika se sférickými dutinkami vyplněnými vodou (obr. 22 b) budeme vycházet z Wagnerovy teorie, podle které:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{K \omega T}{1 + K + \omega^2 T^2} \quad (84)$$

kde

$$K = \frac{9 c \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_v} \quad \text{a} \quad T = \frac{2 \epsilon_0 + \epsilon_v}{4 \pi \rho_v}$$

V těchto výrazech je ϵ_v relativní permitivita vody, ρ_v měrná vodivost vody a c je objemová koncentrace vlhkosti v dielektriku.

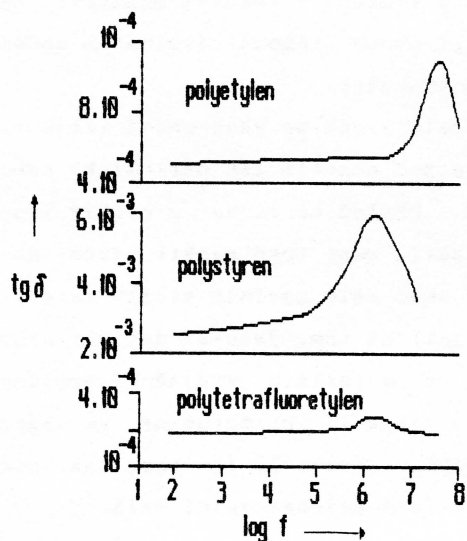
Při frekvenci $\omega \approx 1/T$ prochází $\operatorname{tg} \delta$ maximem, takže pro maximální ztráty platí vztah:

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} \approx \frac{K}{2} \quad (85)$$

Voda vlivem disociace má značnou iontovou vodivost a tedy i velké dielektrické ztráty. Proto také u mnoha navlhělých izolantů se dielektrické ztráty s rostoucím kmitočtem zmenšují. Závislosti $\operatorname{tg} \delta$ na kmitočtu pro tři druhy polymerů jsou uvedeny na obr. 29. [6].

Výsledky u polyetylenu lze interpretovat tak, že v materiálu došlo ke tvorbě agregátů molekul vody a že rozložení vody je rozložení Wagnerova ty-

pu. Přitom se dá předpokládat, že voda je sorbována v podstatě amorfními částmi polymeru. Toto tvrzení lze prohlásit na základě souhlasu experimentální hodnota $\text{tg} \delta$ s hodnotou vypočtenou pomocí vztahu (83).



Obr. 29.
Závislost dielektrických ztrát vybraných polymerů (po expozici ve vlhkém prostředí) na frekvenci

Naopak dielektrické ztráty polystyrenu není možno vysvětlit tvorbou heterogenního systému voda-polymer. Jednak nebyl nalezen souhlas experimentálních dat s Wagnerovou teorií a jednak množství vlhkosti sorbované polystyrenem je příliš malé, než aby mohlo dojít ke tvorbě agregátů molekul. Zde se zřejmě uplatňuje relaxační mechanismus.

Na průběhu $\text{tg} \delta$ polytetrafluorethylenu se vlhkost neprojevuje, neboť vzhledem k těsnému uložení molekul je tento polymer prakticky nenavlhavý.

Souvislost mezi dielektrickými ztrátami a frekvencí u navlhčného dielektrika lze vysvětlit i pomocí viskozity. Vlivem nepatrné viskozity vody se v určitém frekvenčním pásmu dielektrické ztráty snižují. Souvisí to nejspíš podle Debyovy teorie s úbytkem energie ztrátami dipólů vlivem kmitavého pohybu ve střídavém poli. Od kmitočtů 10^7 až 10^8 Hz se začínají dielektrické ztráty vody opět zvyšovat (obr. 30.) [22].

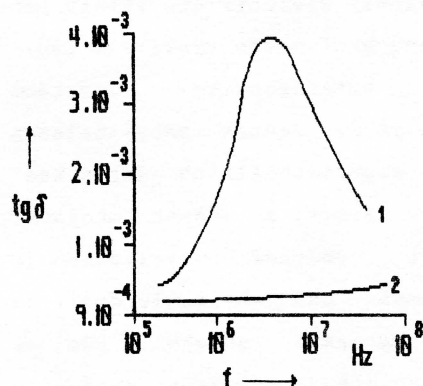
2.3.5 Vliv vlhkosti na elektrickou pevnost

K elektrickému průrazu dielektrika dochází v místě největšího elektrického namáhání. Toto místo může být dáno buď tvarem elektrod způsobujícím nepříznivé rozložení elektrického pole nebo vadnými místy v dielektriku. Izolant lze považovat za nehomogenní dielektrikum mající charakter disperzní látky. Některé izolanty jsou vrstvenými dielektriky. Jiné, uvažujeme-li je jen v elementárních výsecích, si lze pro zjednodušení jako vrstvené dielektrikum představit.

V jednotlivých vrstvách elektricky namáhaného izolantu je napětí rozděleno nepřímo úměrně k permitivitě jednotlivých vrstev. Tak např. vrstvička vzduchu nebo vodní páry ve vrstvené papírové izolaci musí udržovat dvakrát tak vysoké napětí než vrstvička papíru stejné tloušťky, ačkoli jeho

elektrické průrazné napětí nedosahuje ani poloviny průrazného napětí papíru.

Je-li izolant trvale pod napětím, není velké nebezpečí, že by mohl podstatněji navlhnout. Vnikne-li do izolantu vlhkost v takovém množství, že by mohla způsobit zvětšení jeho vodivosti, proud tekoucí izolantem začne izolant vysoušet.



Obr. 30.
Závislost dielektrických ztrát
polyetyleny na frekvenci
1 - navlhlý vzorek
2 - vysušený vzorek

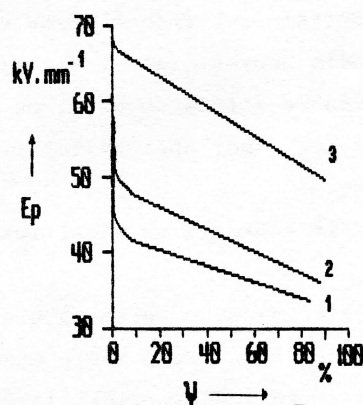
a vzduchu nasyceného vodní párou, poměry v dielektriku od poměrů jaké existují v nenavlhlem dielektriku. Elektrická pevnost bude ovlivňována jen nižším ionizačním prahem v dutinkách naplněných vodní párou.

Je třeba také uvážit to, že vlivem navlhání dielektrika se zvětšuje jeho vodivost. Přiložíme-li na dielektrikum napětí, stoupá se zvětšováním vodivosti i jeho teplota, přičemž vlhkost uložená v hlubších vrstvách nemůže z dielektrika rychle uniknout. Vlhkost uložená ve vnitřních vrstvách dielektrika, tak způsobuje zvýšení intenzity iontového proudu. Ten je příčinou dalšího zvýšení teploty uvnitř materiálu (obr. 31.) [6].

V navlhnutém dielektriku mimo to, že se zvětšuje jeho elektrická vodivost, zvětšuje i jeho tepelná vodivost. Ta působí protichůdně a přispívá zase naopak k snižování teploty dielektrika. Dostoupí-li vzájemné působení zvětšující se vodivosti a teploty určitých mezí, dochází k tepelnému průrazu dielektrika.

Zcela jinak se však chová izolant, který je pod napětím jen periodicky nebo občasně. Přiložíme-li na provlhlý izolant napětí, musí toto napětí udržet nenavhlé nebo málo navhlé složky materiálu. Záleží na tom, jsou-li dutinky nebo kanálky v materiálu vyplněné kapalnou vodou a jsou-li orientovaný ve směru elektrického pole. Je-li tomu tak, pak je elektrická pevnost velmi malá.

Jsou-li dutinky nebo kapiláry izolantu naplněny vodní párou a nikoliv kapalnou vodou, neliší se, vzhledem k téměr stejné permitivitě suchého vzduchu



Obr. 31.
Závislost elektrické průrazné
pevnosti na vlhkosti ve středu
tloušťky dielektrika

- 1 - Kartit S
- 2 - Kartit E
- 3 - lakovaná skleněná tkanina

Elektrická pevnost navlhlého dielektrika může být také ovlivňována elektroosmotickými jevy.

2.3.6 Časové změny elektrických veličin působením vlhkosti

Časově se měnící koncentrační pole vlhkosti v desce navlhajícího izolantu podmiňuje i časovou změnu elektrických veličin - permitivity, ztrátového činitele, izolačního odporu, elektrické průrazné pevnosti a dalších charakteristik. Pro vysvětlení závislosti změny určité elektrické veličiny na době navlhání izolantu nutno znát především rozložení a časový průběh koncentrace $c = f(x, t)$ v navlhajícím izolantu.

Pokud je difuzní koeficient konstantní (nezávislý na koncentraci vlhkosti), je toto rozložení a časový průběh popsán rovnicí (34). V izolantech s koncentračně závislým difuzním koeficientem je nutno uvažovat změny difuzního koeficientu v prostoru a čase.

Uvažujeme např. vnitřní elektrický odpor izolantu ve tvaru desky o tloušťce d (elektrické pole je kolmé k rovině vzorku). Celkový odpor izolantu je tvořen sériovým spojením elektrických odporů každé elementární zóny. V určitém okamžiku t je střední odpor vzorku dán integrálem:

$$\varrho_c = \frac{1}{d} \int_0^d \varrho(x) dx \quad (86)$$

kde $\varrho(x)$ je odpor elementární oblasti dx . Funkce $\varrho(x)$ pro určitou hodnotu času se zjistí z funkcí $c(x)$ a $\varrho(c)$. První z funkcí se získá výpočtem ze změřeného difuzního koeficientu, druhá z funkcí se určí např. experimentálně studiem odporů vzorků, jež jsou v rovnováze s prostředím o různých koncentracích vodní páry. Při sorpci vztah (86) v podstatě reflektuje odpor vnitřních vrstev, jejichž změna koncentrace v závislosti na čase je pomalá (ϱ_c se bude proto s časem měnit pomaleji než celkové množství sorbované vody). Při desorpci vlhkosti tomu bude opačně.

V dalších úvahách se zabývejme časovými změnami permitivity a ztrátového činitele v navlhajícím dielektriku. Materiál s dielektrickými ztrátami si můžeme představit jako paralelní spojení dvou prvků - rezistoru a kapacitoru. Každé oblasti koncentračního pole vlhkosti materiálu (definované vzdáleností x od povrchu vzorku) může být přiřazena elementární jednotka o kapacitě $C(x)$ a odporu $R(x)$ odpovídající jednotkovému průřezu. Při serio-

vém spojení jednotlivých elementů je potom celková kapacita a odpor navlhajícího dielektrika:

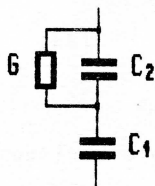
$$R = \Sigma R(x) \quad 1/C = \Sigma 1/C(x) \quad (87)$$

Pro ztrátový činitel $\text{tg} \delta_v$ navlhajícího vzorku lze s přihlédnutím ke vztahu (87) napsat:

$$\text{tg} \delta_v = \frac{\Sigma 1/C(x)}{\Sigma R(x)} \quad (88)$$

Člen $R(x)$ může (podle stupně provlnnutí dané elementární oblasti) nabývat značných hodnot, $1/C(x)$ není na koncentraci vlhkosti tolik závislé. Z toho vyplývá, že $\text{tg} \delta_v$ je funkcí odrážející zejména změny $R(x)$. V součtu $R(x)$ se uplatňují nejvíce nejvyšší hodnoty $R(x)$. To jsou ty, které odpovídají nejsušším oblastem vzorku. Na počátku sorpce to jsou vrstvy vnitřní, na počátku desorpce vrstvy vnější. Charakter časových změn ztrátového činitele v navlhajícím dielektriku bude tedy obdobný jako je charakter změny vnitřního odporu.

U některých izolantů, např. u pryží, klesá koncentrační spád vlhkosti ve směru difuzního toku rychleji než by odpovídalo normálnímu průběhu difu-



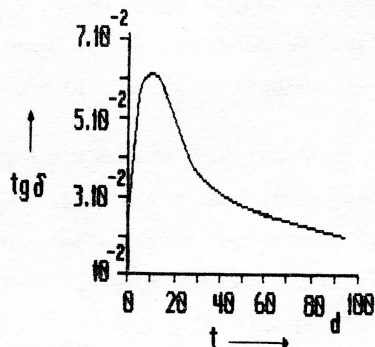
Obr. 33.
Náhradní schéma dielektrika s velkým koncentračním spádem vlhkosti

ze podle Fickových rovnic. Takový průběh navlhání se projevuje charakteristickým průběhem ztrátového úhlu, který se nejprve rychle zvětšuje s dobou uložení dielektrika ve vlhku a po dosažení maxima se pomalu zmenšuje až skoro na svou výchozí hodnotu (obr. 32.). Rychlý koncentrační spád vlhkosti utvoří v izolantu z elektrického hlediska poměry podobné kondenzátoru se dvěma dielektriky různé tloušťky a různé permivity (obr. 33.) [22].

Ztrátový činitel takového dielektrika je:

$$\text{tg} \delta_v = \frac{\omega^2 C_1 C_2}{G^2 + \omega^2 (C_1 + C_2) C_2} \quad (90)$$

kde G je vodivost povrchové vrstvy, která postupně narůstá k velmi velkým hodnotám. To se projevuje časovým maximem $\text{tg} \delta$, jehož poloha závisí na průběhu funkce $G = f(t)$, tj. na obsahu disociovatelných nečistot v povrchové vrstvě.



Obr. 32.
Dielektrické ztráty pryže v průběhu expozice ve vlhkém prostředí

Obdobně jako pro vnitřní odpor lze definovat vztah pro permitivitu navlhajícího dielektrika:

$$\frac{1}{\epsilon_v} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dx}{\epsilon(x)} \quad (91)$$

$\epsilon(x)$ je permitivita elementární oblasti šířky dx v čase t . Při sorpci odráží střední permitivita charakteristiky vnitřních vrstev s pomalou časovou změnou koncentrace. Proto jsou její změny s časem na počátku sorpce daleko pomalejší než změny sorbovaného množství vody.

Změny elektrického průrazného napětí navlhajícího izolantu tvaru desky je řízena zákonitě časovou změnou koncentrace vlhkosti ve středu tloušťky desky. Bylo zjištěno, že u velké skupiny izolantů se elektrické průrazné napětí mění lineárně s přírůstkem koncentrace vlhkosti ve středu desky.

Základní literatura k problematice vlhkostního znehodnocování [6], [20].