

Ryszard Dobroszewski, Jadwiga Olsztyńska

BADANIE PROCESU UTLENIANIA POLIETYLENU PODDANEGO
DZIAŁANIU WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH

1. Wprowadzenie

Badania procesów starzeniowych polietylenu poddanego działaniu wyładowań niezupełnych przeprowadza się zwykle na układach modelowych ze sztuczną szczeliną powietrzną [1 - 5, 7]. Wyniki tych badań wykazują, że pod wpływem wyładowań polietylen ulega utlenianiu, a także następuje destrukcja i degradacja łańcuchów polimeru. W przypadku wyładowań w atmosferze beztlenowej zachodzi głównie degradacja łańcuchów. Powierzchnia polietylenu na skutek działania wyładowań pokrywa się białym nalotem oraz ulega erozji, co jest dobrze widoczne pod mikroskopem.

Proces utleniania ma charakter złożony - powstają różnego rodzaju stałe oraz lotne produkty, które mogą być identyfikowane między innymi metodami spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni [4,6] oraz chromatografii gazowej [1].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań starzenia polietylenu /bez antyutleniacza i zawierającego antyutleniacz/ pod wpływem wyładowań niezupełnych w szczelinie wypełnionej powietrzem lub gazami obojętnymi. Procesy starzeniowe badano metodą spektrofotometrii w podczerwieni /IR/ w oparciu o analizę zmian absorpcji pasma karbonylowego /1700-1800 cm^{-1} /. Wykazano celowość usuwania powstałego nalotu, który utrudnia lub wręcz uniemożliwia analizę widm IR. Przyjęta na tej podstawie metodyka pomiarowa stwarza dogodne warunki do badań porównawczych i może przyczynić się

dr inż. Ryszard Dobroszewski, mgr inż. Jadwiga Olsztyńska - Politechnika
Poznańska

do lepszego zrozumienia mechanizmów starzenia termoplastów poddanych działaniu wyładowań niezupełnych.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na dwóch rodzajach polietylenów w postaci folii :

- polietylen krajowy bez antyutleniacza, oznaczony dalej symbolem "PE-0" o grubości 0,22 mm,

- polietylen importowany DFD-6603 z antyutleniaczem aminowym, oznaczony dalej symbolem "DFD" o grubości 0,42 mm.

Próbki folii poddawano działaniu wyładowań niezupełnych w komorze badawczej z płaską szczeliną gazową przylegającą do jednej z elektrod /szerokość szczeliny 0,5 mm/. Zapewniono ciągły przepływ gazu wypełniającego komorę. Starzenie folii przeprowadzono w atmosferze nieosuszonego powietrza, argonu lub azotu przy napięciu przemiennym 50 Hz o wartości 3 kV. Wyładowania niezupełne występujące w szczelinie gazowej w danych warunkach mają stosunkowo stabilny charakter [2] .

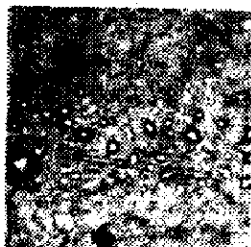
Dla prześledzenia zmian zachodzących w strukturze polietylenu, po określonych przedziałach czasu działania wyładowań rejestrowano widma absorpcyjne IR w zakresie $650-4600\text{ cm}^{-1}$. Pomiarów wykonywano spektrofotometrem podczerwieni SPECORD 71 IR /Karl Zeiss Jena/. Zmiany starzeniowe zachodzące w widmie IR śledzono w zakresie $1550-1900\text{ cm}^{-1}$, ponieważ w pozostałych zakresach widma zmiany są praktycznie niezauważalne dla rozpatrywanych czasów starzenia.

- Poza badaniami spektrofotometrycznymi IR prowadzono uzupełniające badania mikroskopowe zmian na powierzchni polietylenu pod wpływem wyładowań niezupełnych.

3. Wyniki badań

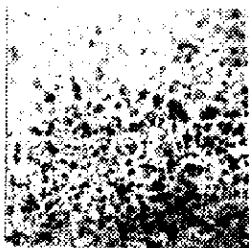
Na powierzchni polietylenu już po krótkim czasie działania wyładowań niezupełnych daje się zauważyć biały nalot. Pod mikroskopem wygląda to tak, jakby powierzchnia polietylenu była pokryta drobnymi, zastygłymi kropelkami /rys. 1a, b/. Stwierdzono, że nalot daje się częściowo usunąć przez starcie na sucho, a zupełnemu usunięciu ulega po przemyciu próbki

alkoholem /rys. 1c/. Autorzy niektórych prac, np. Reynders [5], rozróżniają dwa rodzaje nalotu, określając je mianem "żel" oraz "struktury krystaliczne". Nalot ten przeszkadza w badaniach spektrofotometrycznych, ponieważ zmniejsza przepuszczalność promieniowania podczerwonego w całym zakresie rejestrowanego widma oraz powoduje zniekształcenie poszczególnych pasm absorpcji.



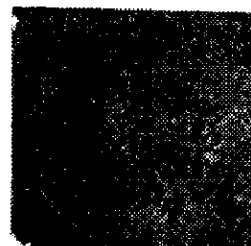
a

Powiększenie 60x



b

Powiększenie 120x



c

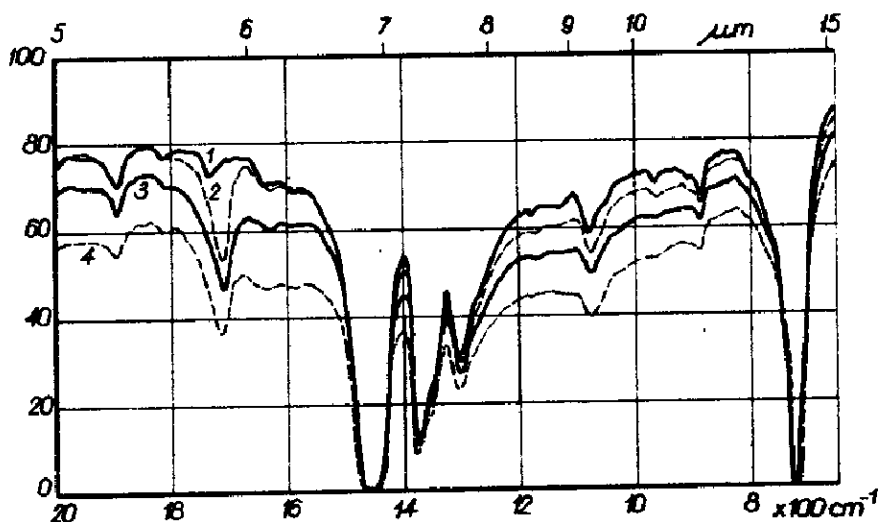
Powiększenie 120x

Rys. 1. Obrazy mikroskopowe powierzchni folii PE-0 po 50 godz. działania wyładowań niezupełnych w szczelinie powietrznej: a, b - formy nalotu powierzchniowego, c - po zmyciu alkoholem

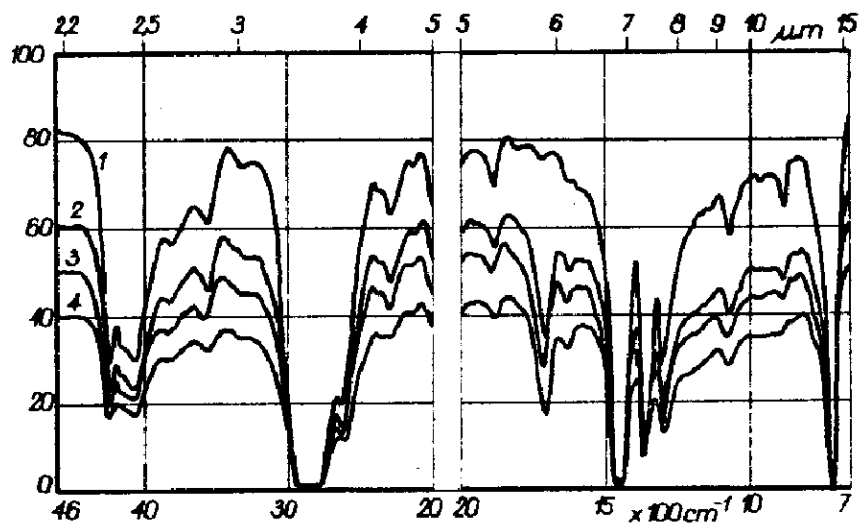
Na rys. 2 pokazano wpływ stanu powierzchni polietylenu na zmiany widma absorpcyjnego w podczerwieni. Badania przeprowadzono na polietylenie PE-0 po 50 godzinach działania wyładowań w atmosferze powietrza. Z porównania widm polietylenu przed i po starzeniu widać, że obecność nalotu na powierzchni polietylenu obniża o ok. 25% poziom transmisji. Częściowe usunięcie nalotu powoduje podwyższenie przepuszczalności próbki, a całkowite usunięcie nalotu przez zmycie próbki alkoholem zrównuje transmisje próbki starzonej i nie starzonej, chociaż nie w całym zakresie widma. Różnice w przepuszczalności występują w zakresie $800-1300\text{ cm}^{-1}$, co może być spowodowane większą absorpcją i rozpraszaniem promieniowania przez zniszczoną wyładowaniami powierzchnię polietylenu. Operacje związane z usuwaniem nalotu z powierzchni polietylenu nie powodują zmiany wysokości piku karbonylowego $/1700-1800\text{ cm}^{-1}/$.

Pozostawienie nalotu na powierzchni polietylenu powoduje zniekształcenie widma, zwiększające się w miarę wydłużania czasu starzenia. Widać to wyraźnie na rys. 3, który przedstawia widma polietylenu PE-0 po starzeniu do 150 godz. Wraz z upływem czasu starzenia obserwuje się obniżanie przepuszczalności próbki oraz zmniejszanie intensywności poszcze-

gólnych pasm absorpcji. Widmo ulega spłaszczeniu, a pasma absorpcji ulegają rozmyciu. Jest więc oczywiste, że otrzymane w ten sposób widma dostarczają niepewnych danych o zmianach struktury polietyleń.



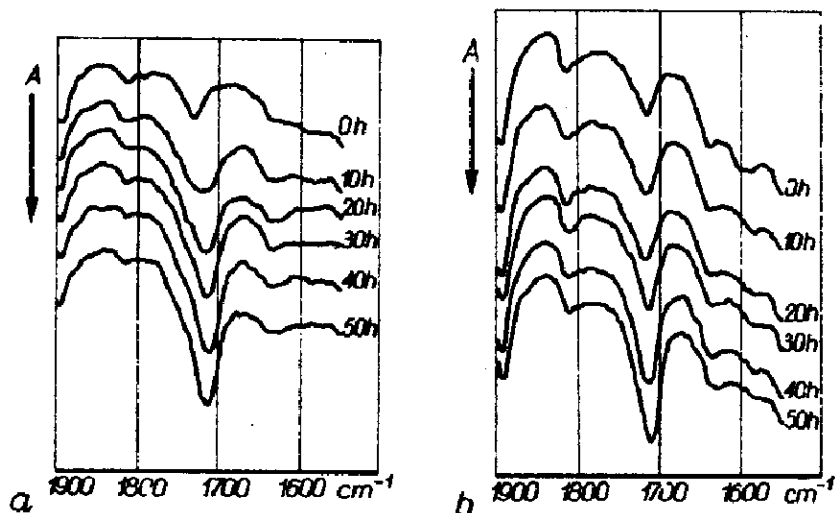
Rys.2. Widma IR folii PE-0 po 50 godz. starzenia wyładowaniami w atmosferze powietrza : 1 - przed starzeniem, 2 - po wyładowaniach i zmyciu alkoholem, 3 - po wyładowaniach i starciu na sucho, 4 - z nalotem powierzchniowym po wyładowaniach



Rys.3. Widma IR folii PE-0 starzonej wyładowaniami w atmosferze powietrza : 1 - przed starzeniem, 2 - 50 godz., 3 - 100 godz., 4 - 150 godz.

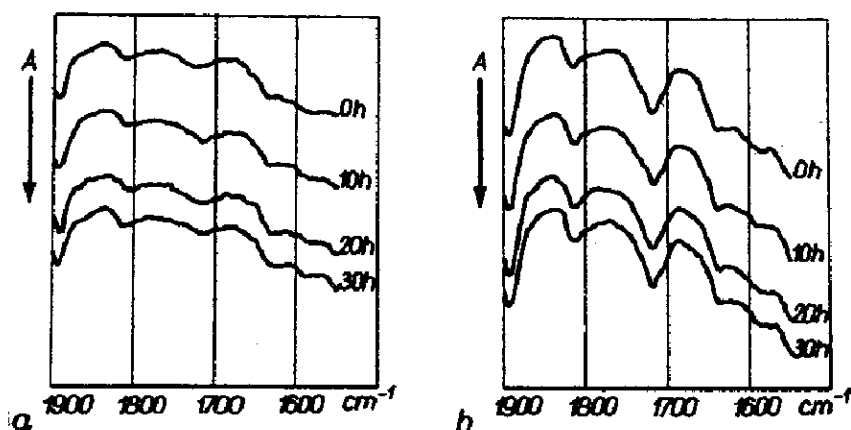
W związku z tym przed rejestracją widm IR konieczne jest usunięcie powstałego nalotu powierzchniowego. Przedstawione dalej widma rejestrowano po przemyciu powierzchni próbek alkoholem.

Wyniki badań utleniania polietylenów PE-O i DFD na skutek działania wykładawek niezupełnych w atmosferze powietrza przedstawiono na rys. 4. Znaczny wzrost intensywności absorpcji pasma karbonylowego /1700 - 1800 cm^{-1} / wskazuje, że oba polietyleny uległy utlenieniu. Maksimum absorpcji rozpatrywanego pasma wypada przy 1715 cm^{-1} , z czego wynika, że ketony z grupą C=O wewnątrz łańcucha są głównym produktem utleniania polietylenów. Nie można jednak wykluczyć równoczesnej obecności wiązań C=O w postaci innych grup funkcyjnych. Identyfikacja tych grup jest utrudniona z uwagi na nakładanie się poszczególnych pasm absorpcji, a przy tym grupy te mogą występować w niewielkim stężeniu.

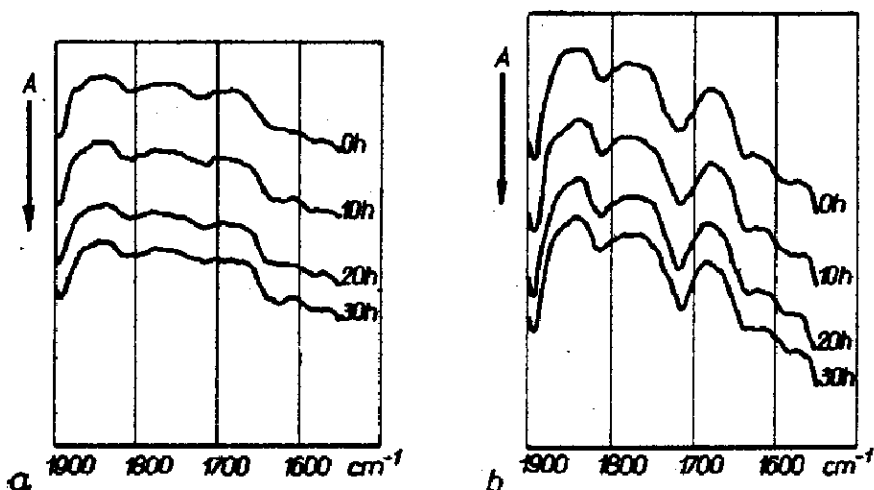


Rys.4. Widma IR polietylenów starzonych wykładawkami w atmosferze powietrza : a - PE-O ; b - DFD

Na rys. 5 pokazano widma IR otrzymane dla polietylenów PE-O i DFD starzonych wykładaniami w atmosferze argonu, a na rys. 6 w atmosferze azotu. Porównanie widm próbek polietylenów wyjściowych, nie starzonych, z widmami próbek poddawanych przez 30 godz. wykładaniu niezupełnym w atmosferze argonu lub azotu pozwala stwierdzić, że nie ma zasadniczych różnic między odpowiednimi widmami. Daje się zauważyć tylko niewielkie



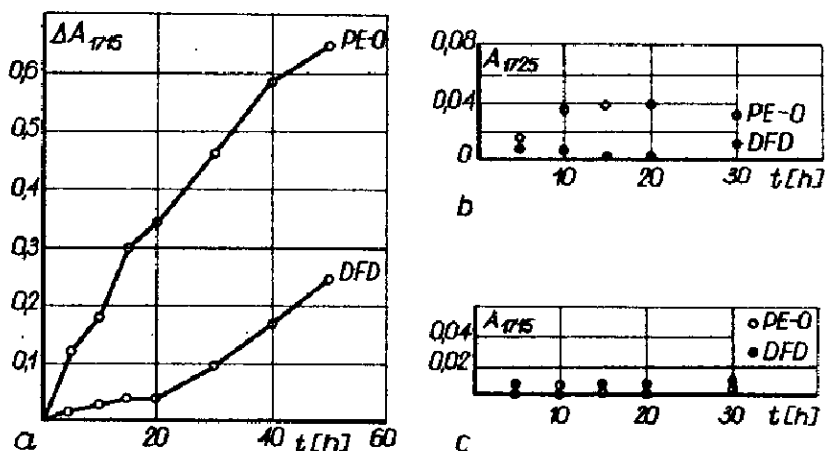
Rys.5. Widma IR polietylenów starzonych wykładaniami w atmosferze argonu : a - PE-O, b - DFD



Rys.6. Widma IR polietylenów starzonych wykładaniami w atmosferze azotu: a - PE-O, b - DFD

zmiany w kształcie piku karbonylowego, wyraźniejsze dla polietylenu PE-0 /rys. 5a, 6a/. Jak można było oczekiwać, atmosfera gazów obojętnych skutecznie zapobiega utlenianiu polietylenów.

Postępujący proces starzenia polietylenu najlepiej można prześledzić wyznaczając przyrost stężenia grup karbonylowych. Na rys. 7a pokazano krzywe kinetyczne pasma karbonylowego otrzymane podczas starzenia polietylenów wykładowaniami w atmosferze powietrza. Absorbpcję obliczano dla



Rys. 7. Krzywe kinetyczne pasma karbonylowego A_{1715} dla polietylenów starzonych wykładowaniami w atmosferze :
a - powietrza, b - argonu, c - azotu

maksimum piku przy liczbie falowej 1715 cm^{-1} , w odniesieniu do pasma 4265 cm^{-1} przyjętego za wzorec wewnętrzny dla wyeliminowania różnic grubości folii. Za linię podstawową brano absorbpcję tła przy 1840 cm^{-1} .

Z wykresu wynika, że wzrost stężenia grup karbonylowych w polietylenie PE-0 jest znacznie szybszy niż w polietylenie DFD. Dla polietylenu PE-0 przyrosty stężenia grup C=O są największe na początku i maleją w miarę upływu czasu starzenia, a krzywa kinetyczna przyjmuje kształt krzywej nasycenia. Polietylen DFD w początkowej fazie starzenia wykazuje okres indukcyjny, wywołany inhibitującym działaniem antyutleniacza, jednak po 20 godz. następuje szybszy przyrost stężenia grup C=O. Należy zauważyć, że przyrosty wartości absorbpcji pasm karbonylowych nie są proporcjonalne do czasu starzenia polimerów.

W polietylenach PE-0 i DFD, poddanych działaniu wykładowań niezupełnych w atmosferze gazów obojętnych, zmiany stopnia utleniania są bardzo

niewielkie /Rys. 7b i c/. Częściowo mogą być one spowodowane błędami obliczeniowymi A_{1715} , wynoszącymi \pm /0,005 - 0,010/, w zależności od grubości badanej folii. Może to być też spowodowane, jak już wspomniano, niewielkimi zmianami kształtu piku węglowego w poszczególnych okresach pomiarowych.

4. Podsumowanie

Badania spektrofotometryczne IR wykazują, że polietylen poddany działaniu wyładowań niezupełnych w obecności powietrza ulega znacznemu utlenieniu. Głównym produktem utlenienia są ketony zawierające grupę C=O wewnątrz łańcucha. Modyfikacja polietylenu przez dodanie antyutleniacza zmienia kinetykę procesu utleniania polimeru. Obserwuje się stabilizujący wpływ antyutleniacza szczególnie w okresie indukcyjnym, po którym następuje jednak pewne przyspieszenie procesu utleniania. Najbardziej skutecznym sposobem zahamowania procesu utleniania polietylenu okazało się wprowadzenie atmosfery gazu obojętnego, co może znaleźć zastosowanie w udoskonalaniu konstrukcji i technologii układów elektroizolacyjnych, szczególnie kabli.

Wyładowania niezupełne, powodują jednak nie tylko utlenianie polietylenu, lecz także jego destrukcję i degradację, czego wynikiem - poza produktami gazowymi - jest tworzenie się nalotu powierzchniowego. Powstający nalot uniemożliwia analizę widm IR i dlatego przed wykonaniem badań spektrofotometrycznych konieczne jest jego całkowite usunięcie.

Identyfikacja tworzącego się nalotu powierzchniowego może stanowić oddzielny problem badawczy.

Literatura

1. Bui-Ai Contribution à l'étude de la dégradation des isolants en feuilles sous l'action des décharges partielles. Thèse d'Etat. Toulouse 1966.
2. Dobroszewski R., Gałczyński K., Siódka K. : Badanie zmienności wyładowań niezupełnych w szczelinie powietrznej między elektrodą metalową a powierzchnią dielektryczną. Materiały Sympozjum "Problemy wyładowań niezupełnych w układach elektroizolacyjnych". AGH. Kraków 1983.
3. Mason J.H. : Discharges IEEE. Trans.Elec.Insul.vol.EJ 13, No 4, 1978.

4. Mayoux C. : Partial-Discharges Phenomena and the Effect of Their Constituents on Polyethylene. IEEE Trans.Elec.Insul. vol. EI-11, No 4, 1976.
5. Reynders J.P. : Measurements of the Effects of Partial Discharge Activity on Low Density Polyethylene. IEE Conf.Dielec.Materials. Meas. and Appl., Birmingham 1979.
6. Urbański J. /praca zbiorowa/ : Analiza polimerów syntetycznych. WNT.Warszawa 1971.
7. Wolter K.D.- Johnson J.F., Tanaka J. : Degradation Product Analysis for Polymeric Dielectric Materials Exposed to Partial Discharges. IEEE Trans.Elec.Insul., vol.EI-13, No 5, 1973.