



Ryszard Dobroszewski*

MECHANIZMY DEGRADACJI POLIETYLENU PODDANEGO DZIAŁANIU WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH

Streszczenie: W oparciu o badania spektroskopowe IR oraz obserwacje mikroskopowe stwierdzono, że w polietylenie poddanym działaniu wyładowań niezupełnych zachodzą złożone procesy degradacji i destrukcji. W artykule przedstawiono szereg reakcji łańcuchowo-rodnikowych, które mogą wyjaśnić tworzenie się grup karbonylowych, podwójnych wiązań, oligomerów i innych produktów degradacji polietylenu.

Słowa kluczowe: wyładowania niezupełne, polietylen, degradacja, reakcje łańcuchowo-rodnikowe

1. Wstęp

Z doświadczeń eksploatacyjnych wiadomo, że wskutek długotrwałego działania pola elektrycznego, temperatury oraz czynników środowiskowych izolacja urządzeń elektrycznych ulega starzeniu. W procesie starzenia się układów izolacyjnych istotną rolę odgrywają wyładowania niezupełne rozwijające się w szczelinach i wtrącinach gazowych, mogących powstawać zarówno w technologicznym procesie wytwórczym jak i w warunkach eksploatacyjnych. Na działanie wyładowań niezupełnych są szczególnie mało odporne tworzywa sztuczne, a wśród nich polietylen, który z powodu doskonałych własności dielektrycznych i łatwego przetwórstwa znalazł szerokie zastosowanie zwłaszcza w przemyśle kablowym.

Wyładowania niezupełne oddziałują na dielektryki stałe w sposób kompleksowy, gdyż jednocześnie działa kilka form energii mających swe źródło w wyładowaniach: bombardowanie elektronami i jonami gazowymi, promieniowanie ultrafioletowe

* Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań

i lokalny wzrost temperatury. Te działania energetyczne wyładowań inicjują złożone procesy fizyko-chemiczne prowadzące do degradacji i destrukcji materiałów.

W przypadku polietylenu wystarcza stosunkowo niewielki kwant energii, rzędu kilku elektronowoltów [2, 7, 9] dla zerwania kowalencyjnych wiązań między atomami węgla C-C w łańcuchu głównym makrocząsteczki, lub między atomami węgla i wodoru C-H. Rozerwanie wiązania oznacza powstanie wolnych rodników, które posiadając niesparowane elektrony są bardzo nietrwałe (reaktywne). Wolne rodniki mogą reagować w rozmaity sposób między sobą, albo na przykład z tlenem (jeśli jest obecny w szczelinie gazowej bądź w mikroporach), przy czym reakcje te mają przebieg łańcuchowy [1, 2, 6, 7]. Reakcja tego typu kończy się dopiero z chwilą powstania trwałych molekuł, stanowiących produkty rozpadu polimeru. Działanie wyładowań niezupełnych na polietylen może wyzwać wiele takich reakcji.

2. Badania polietylenu starzonego wyładowaniami niezupełnymi

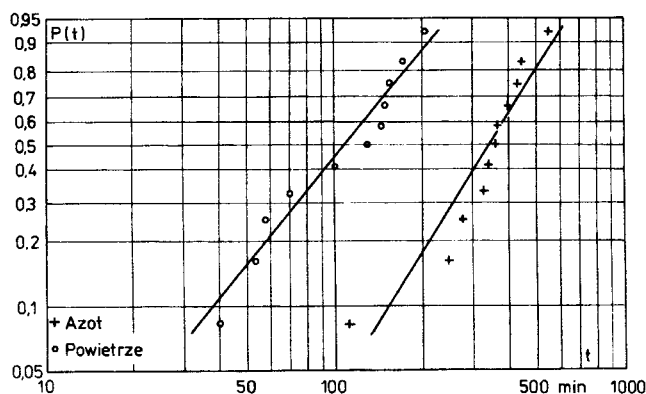
Wyniki badań starzonego wyładowaniami niezupełnymi polietylenu, prowadzonych metodą spektroskopii IR [3, 4, 7, 8], świadczą o powstawaniu podwójnych wiązań C=C (pik absorpcyjny o liczbie falowej 1630 cm^{-1}) oraz grup karbonylowych C=O (pik absorpcyjny 1715 cm^{-1}). Utlenianie odgrywa istotną rolę w procesie starzenia polietylenu i chociaż atmosfera beztlenowa chroni polimer przed utlenianiem, to jednak nie chroni go całkowicie przed degradacją [4, 5, 6, 8].

Prowadzone jednocześnie badania mikroskopowe starzonego polietylenu [3, 4, 5] wykazały ślady erozji oraz tworzenie się osadu na powierzchni próbek. Stwierdzono dwie formy osadu powierzchniowego: ziarna przypominające formy krystaliczne oraz drobne oleiste krople (przy starzeniu w azocie lub argonie tylko krople). W składzie osadu [5, 10] wykryto obecność wody, kwasu azotowego, organicznych kwasów dwukarboksylowych i oligomerów stanowiących krótkie fragmenty łańcucha polietylenu (przy starzeniu w gazach obojętnych tylko oligomery). Stwierdzono jednoznacznie, że składniki osadu powierzchniowego są produktami degradacji polietylenu.

Rezultatem degradacji polietylenu jest między innymi zmniejszenie wytrzymałości dielektrycznej, a o roli utleniania świadczy fakt, że czas do przebicia folii polietylenowej w powietrzu, jak pokazano na rysunku 1, jest około 3-krotnie krótszy niż w azocie.

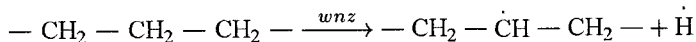
3. Przykłady reakcji łańcuchowo-rodnikowych inicjowanych w polietylenie przez wyładowania niezupełne

Jak już wspomniano, wyładowania niezupełne inicjują w polietylenie wiele różnych reakcji łańcuchowo-rodnikowych, które mogą wyjaśnić powstawanie grup karbonylowych, podwójnych wiązań C=C, oligomerów i wody, a także sieciowanie i wydzielanie się wodoru obserwowane np. w pracach [6, 7, 10]. Na przykład zerwanie wiązania C-H

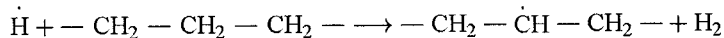


Rys. 1. Dystrybuanty czasu do przebicia folii polietylenowej w siatce funkcyjnej rozkładu Weibulla (folia o grubości 75 μm , szczelina gazowa 100 μm , napięcie 5 kV, 50 Hz)

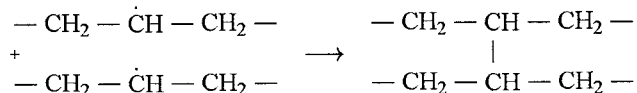
prowadzi do powstania rodnika alkilowego i rodnika wodorowego:



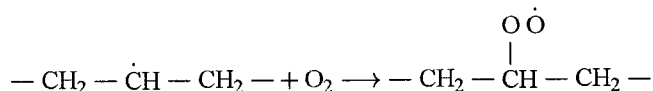
Rodnik wodorowy odszczepia atom wodoru z sąsiedniego łańcucha i tworzy się cząsteczka wodoru H_2 oraz drugi rodnik alkilowy



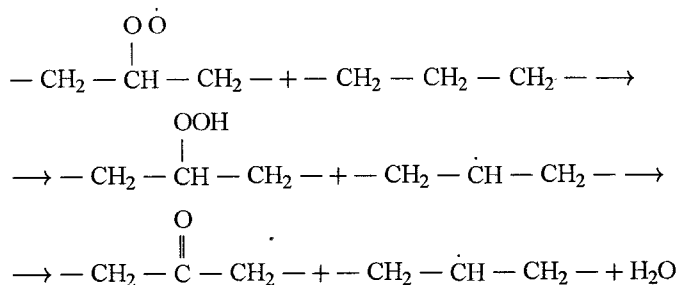
zaś dwa rodniki alkilowe oddziałują między sobą tworząc wiązanie poprzeczne między łańcuchami (sieciowanie):



Rodnik alkilowy może też przyłączyć tlen:



a powstały rodnik nadtlenkowy może reagować z sąsiednim łańcuchem polietylenu



Należy zaznaczyć, że powstające w przedstawionych procesach wiązania podwójne C=C oraz grupy karbonylowe C=O mogą wskutek działania wyładowań niezupełnych ulegać także rozpadowi [6, 7]. W rezultacie ma miejsce stan równowagi dynamicznej przy malejącym w czasie starzenia wzroście zawartości tych wiązań, co objawia się przy badaniach widm IR nasyceniem krzywych kinetycznych [3, 4, 7, 8].

W przypadku braku tlenu mechanizm oddziaływania wyładowań na polietylen w zasadzie ogranicza się do rozrywania łańcuchów i odszczepiania wodoru [4, 6, 8], przy czym powstają wiązania podwójne C=C oraz wiązania poprzeczne, a produktami rozpadu mogą być: wodór, węglowodory gazowe i oligomery ciekłe (o długości łańcuchów 5–15 atomów węgla).

4. Podsumowanie

Wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni wskazują na istotną rolę utleniania w procesie starzenia polietylenu poddanego działaniu wyładowań niezupełnych, które inicjują w polimerze złożone reakcje łańcuchowo-rodnikowe. W wyniku tych reakcji następują zmiany w strukturze makrocząsteczek polietylenu, tworzą się nienasycone wiązania podwójne, wiązania poprzeczne oraz grupy karbonylowe, a wydziela się wodór. Makrocząsteczki ulegają degradacji, następuje fragmentacja łańcuchów i powstają oligomery, które mogą też się utleniać. Produkty degradacji tworzą osad na powierzchni szczeliny lub wtrąciny gazowej, w której mają miejsce wyładowania. W przypadku szczeliny powietrznej powstaje też ozon, tlenki azotu, woda, kwas azotowy oraz dwutlenek węgla.

Przedstawione mechanizmy reakcji łańcuchowo-rodnikowych oczywiście nie wyczerpują wszystkich możliwości przebiegu złożonych procesów degradacji polietylenu, inicjowanych energetycznym oddziaływaniem wyładowań niezupełnych w obecności tlenu. Przy braku tlenu wyładowania niezupełne także inicjują procesy degradacyjne, jednakże w ograniczonym zakresie.

Literatura

- [1] Birks J., Schulman J.: *Progress in Dielectrics*, London Heywood and Company Ltd., 1960
- [2] Charlesby A.: *Chemia radiacyjna polimerów*, WNT, Warszawa, 1962
- [3] Dobroszewski R., Olsztyńska J.: *Badanie procesu utleniania polietylenu poddanego działaniu wyładowań niezupełnych*, IV Symp. „Problemy wyładowań niezupełnych w układach elektroizolacyjnych”, AGH, PTETiS, Zakopane, 1983
- [4] Dobroszewski R., Grzybowski S., Olsztyńska J., Kuffel E.: *Influence of Antioxidants on Polyethylene's Resistance to Partial Discharges in Different Gases*, 1984 Ann. Rep. CEIDP, IEEE, Claymont
- [5] Dobroszewski R., Olsztyńska J., Sudoł M.: *Formation of the Superficial Bloom and Its Part in the Process of Oxidation of Polyethylene under Influence of Partial Discharges*, V Symp. „Ageing Phenom. in Electr. Insul. Mat. and Syst.”, AGH, Zakopane, 1986
- [6] Ilčenko N., Kirilenko W.: *Polimernyje dielektriki*, Tiechnika, Kijew, 1977

- [7] **Mayoux C.:** *Contribution à l'étude de l'action, sur du polyéthylène, de différentes formes d'énergie présentes dans les décharges partielles*, Thèse, l'Université de Toulouse, 1972
- [8] **Toriyama Y., Okamoto H., Kanazashi M., Horii K.:** *Degradation of Polyethylene by Partial Discharge*, IEEE Trans., vol. EI-2, No 2, 1967
- [9] **Włodek R.:** *Mechanizmy działania wyładowań niezupetnych w dielektrykach*, PWN, Warszawa, 1992
- [10] **Wolter K., Johnson J., Tanaka J.:** *Degradation Product Analysis for Polymeric Dielectric Materials Exposed to Partial Discharges*, IEEE, Trans., vol. EI-13, No 5, 1973

DEGRADATION MECHANISMS OF POLYETHYLENE EXPOSED TO PARTIAL DISCHARGES

Basing on IR spectroscopy and microscopic observations it was found that in polyethylene exposed to partial discharges complex degradation and destruction processes take place.

This paper describes some chain-radical reactions, which can explain formation of carbonyl groups, double bonds C=C, oligomers and other products of polyethylene degradation.