



Janina Pospieszna*

STARZENIE TERMICZNE KONDENSATOROWEJ IZOLACJI WARSTWOWEJ: FOLIA POLIPROPYLENOWA – OLEJ

Streszczenie: Mechanizm starzenia impregnowanej folii PP jest inicjowany procesami elektrochemicznymi, w których uczestniczy ciecz izolacyjna. Jej własności dielektryczne są pogarszane dzięki procesom wzajemnego oddziaływania jakie zachodzą między polimerem i syciwem (pęcznienie i rozpuszczanie fazy amorficznej polimeru w oleju).

W tej pracy przedstawiono wyniki badań termicznego starzenia folii PP w oleju na własności dielektryczne i przewodnościowe układu warstwowego, folii polimerowej i oleju. W tych badaniach wykorzystano metody spektroskopii dielektrycznej i prądów termicznie stymulowanych. Badano również zmiany w mikrostrukturze folii powstałe w wyniku oddziaływania oleju. Zastosowano tutaj metodę elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz spektrofotometrii w podczerwieni (IR).

Słowa kluczowe: folia polipropylenowa, olej izolacyjny, starzenie termiczne, zjawiska interakcyjne

1. Wstęp

Jak stwierdzono doświadczalnie [1-3], mechanizm starzenia impregnowanej folii polipropylenowej jest inicjowany przez procesy elektrochemiczne, które prowadzą do powstawania wolnych rodników. Pod wpływem ich działania następuje rozrywanie makromolekularnych łańcuchów polimeru, z czym związane jest obniżenie ciężaru molekularnego i zmniejszenie wytrzymałości elektrycznej polimeru. W procesach elektrochemicznych, które są związane z transferem elektronów przy elektrodach,

* Politechnika Wroclawska, Instytut Podstaw Elektroniki i Elektrotechnologii, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

iniekcją elektryczną czy jonizacją cieczy, pośredniczy ciecz izolacyjna (jej składniki i dodatki). Przebiec kondensatora następuje w punktach czy w obszarach, gdzie reakcje chemiczne są najsilniejsze (słabe punkty) i jest związane z obecnością ładunku przestrzennego, podobnie jak czas życia izolacji. Jak pokazano, ładunek ten powstaje w warstwie cieczy w wyniku zjawisk interakcyjnych zachodzących między polimerem i syciwem. Najistotniejszą rolę odgrywa tu pęcznienie i rozpuszczanie folii polimerowej w oleju. Zjawiska te prowadzą do zmian w makro i mikrostrukturze polimeru i pogorszenia własności dielektrycznych układu warstwowego.

2. Program i metodyka badań

Wykonano badania wpływu długotrwałego oddziaływania oleju na folię polimerową na własności dielektryczne układu warstwowego: folia polimerowa-olej, w warunkach podwyższonej temperatury.

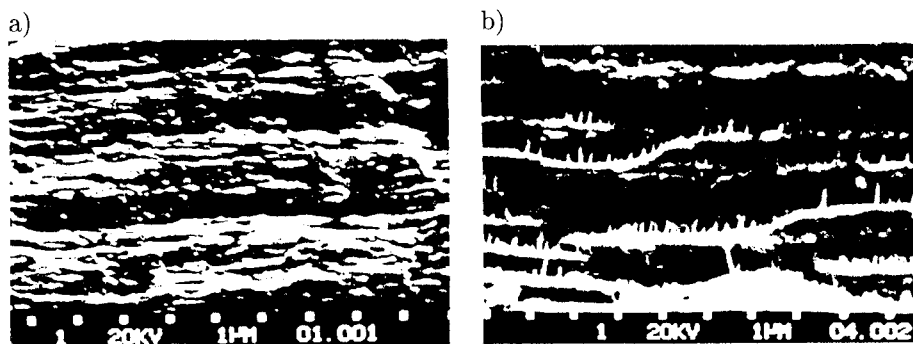
Badania wykonywano na próbkach dwukierunkowo orientowanej folii polipropylenowej PP o grubości 12,5 μm . Próbkę starzono zanurzając je swobodnie w syntetycznym oleju — alkilokerylobenzenie (AKB) na okres 2000 i 4000 godzin. Temperatura kąpeli wynosiła odpowiednio 65 i 85°C. Zmiany w mikrostrukturze polimeru, powstałe w wyniku oddziaływania oleju na polimer, badano metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i spektrofotometrii w podczerwieni (IR).

Do badań własności dielektrycznych wykorzystano metodę spektroskopii dielektrycznej. Wykonywano pomiary współczynnika strat dielektrycznych w paśmie częstotliwości od 10^{-4} do 10^4 Hz. W układzie pomiarowym wykorzystano cyfrowy analizator częstotliwościowy — Solartron Frequency Response Analyser — model 1172, f-my Schlumberger. Wykonano również badania procesów przewodnościowych metodą prądów termicznie stymulowanych (TSC).

3. Wyniki pomiarów

Na rysunku 1 przedstawiono mikrofotografie przełomu badanych próbek folii PP, wyjściowej i starzonej przez 4000 godzin w oleju o temperaturze 85°C, uzyskane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Jak widać, próbka starzona wykazuje wyraźne efekty pęcznienia polimeru (penetracji oleju w głąb polimeru i rozpuszczania jego fazy amorficznej). Zmiany w mikrostrukturze polimeru stwierdzano już we wczesnym etapie pęcznienia (po paru godzinach kąpeli w oleju) co tłumaczy dynamikę procesu pęcznienia, który szybko osiąga nasycenie [4, 5].

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały, że w wyniku wzajemnego oddziaływania między folią polimerową i olejem następuje niewielki wzrost stopnia krystaliczności (D_{845} /badanych próbek folii, przy czym udział izotaktycznej formy spirali PP w obszarach krystalicznych i amorficznych starzonych próbek nie ulega zmianie (tab. 1). Z analizy widm absorpcyjnych wynika również, że w wyniku starzenia folii następuje przegrupowanie w łańcuchu głównym polimeru — od grupy bocznej CH_3 odłącza się H^* (rodnik alkilowy), który migruje i przyłącza się do grupy CH. Wzrasta w ten sposób ilość ugrupowań CH_2 a maleje ilość grup CH.



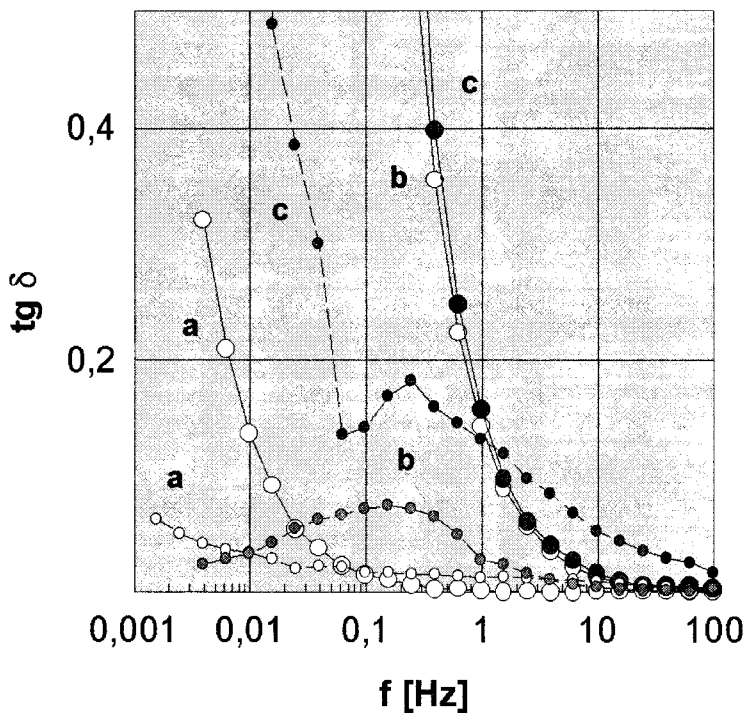
Rys. 1. Mikrofotografie SEM przelomu próbek folii PP: wyjściowej (a) i pęcznionych w oleju AKB w czasie 2000 godzin, w temperaturze 65°C

Tabela 1. Wartości wskaźników izotaktyczności ($D_{w 1005/980}$) i krystaliczności ($D_{845/980}$) wyznaczone z widm IR dla folii PP wyjściowej i starzonej w oleju przez okres ~2000 godzin, w temperaturze 65°C, badane w kierunkach orientowania folii (odpowiednio w kierunku a i b)

badany wskaźnik	Rodzaj próbki			
	Próbka wyjściowa PP		Próbka PP starzona	
	(a)	(b)	(a)	(b)
$D_{w 1005/980}$	0,84	0,97	0,91	1,07
$D_{845/980}$	0,94	1,04	0,94	1,02

Obserwowane zmiany w strukturze folii polimerowej odzwierciedlają charakterystyki częstotliwościowe współczynnika strat dielektrycznych badanego układu izolacyjnego. Jak widać na rysunku 2 zjawiska interakcyjne zachodzące między polimerem i olejem prowadzą do wzrostu współczynnika strat dielektrycznych oleju, co można wiązać z obecnością zanieczyszczeń i dodatków pochodzących z rozpuszczonej fazy amorficznej polimeru, które w procesie pęcznienia przechodzą do oleju zwiększając jego przewodność. Konsekwencją tego dla układu warstwowego jest pojawienie się w spektrum częstotliwościowym współczynnika strat procesu relaksacyjnego o dużej stałej czasowej, typowej dla polaryzacji ładunku przestrzennego. Ze zwiększeniem czasu oddziaływania oleju na folię i/albo ze wzrostem temperatury następuje wzrost amplitudy piku polaryzacyjnego i jego przesunięcie w kierunku wyższych częstotliwości. W pewnych warunkach starzenia jest to wynik nie tylko zwiększenia przewodności jonowej warstwy oleju (proces rozpuszczania ulega nasyceniu [6]) ale również przewodności jonowej układu warstwowego polimer-olej, który to proces zaczyna się nakładać na procesy polaryzacji makroskopowej.

To zachowanie tłumaczą wyniki badań wpływu oddziaływania oleju na własności transportu ładunku w folii PP [7]. Badania TSC wykazały, że z wydłużeniem czasu oddziaływania oleju na polimer następuje zmniejszanie energii aktywacji, zarówno układu PP-olej jak i samego oleju, do wartości równej dla obu układów (tab. 2). Może

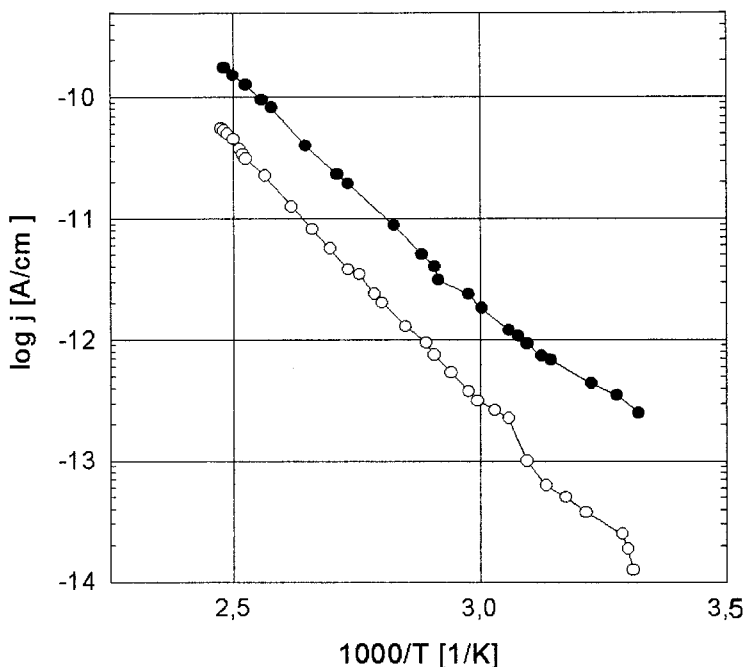


Rys. 2. Wpływ wzajemnego oddziaływania między folią polimerową a olejem na przebiegi częstotliwościowe współczynnika strat dielektrycznych układu PP-olej (●) i samego oleju (○): a) – układ wyjściowy, b) – próbki po starzeniu przez okres ~2000 godzin w temperaturze 65°C, c) – próbki po starzeniu przez okres ~4000 godzin w temperaturze 85°C

Tabela 2. Wartości energii aktywacji W [eV] dla układu PP-olej i jego składowych w zależności od warunków starzenia folii w oleju

Warunki starzenia: temperatura T_i i czas zanurzenia t_i folii PP w oleju	folia PP i olej w stanie wyjściowym	$T_1 = 65^\circ\text{C}$ $t_1 = 672$ godz.	$T_2 = 65^\circ\text{C}$ $t_2 = 2880$ godz.
Układ warstwowy: PP-olej	0,705	0,397	0,365
PP	0,825	0,840	0,825
olej	0,705	0,466	0,365

to być wynikiem wzrostu konduktywności, jaki obserwuje się dla folii poddanej długotrwałemu oddziaływaniu oleju (rys. 3). Można przypuszczać, że jest to następstwem zwiększania wolnej przestrzeni w polimerze wskutek wypłukiwania rozpuszczanej fazy amorficznej, co zapewnia warunki do swobodnej migracji jonów w polu elektrycznym.



Rys. 3. Temperaturowe przebiegi prądu przewodzenia dla próbek folii PP: o – wyjściowej, • – po starzeniu w oleju w okresie 2880 godzin, w temperaturze 65°C

4. Podsumowanie

Jak stwierdzono doświadczalnie, zachowanie dielektryczne układu polimer-olej związane jest przede wszystkim z zanieczyszczeniami i dodatkami, pochodzącymi z rozpuszczonej fazy amorficznej polimeru, które dzięki procesom interakcyjnym przechodzą do oleju zwiększając jego przewodność. Badania TSC termicznie starzonej folii wykazały, że własności przewodnościowe układu warstwowego polimer-olej są w pewnych warunkach określone własnościami oleju. Jak stwierdzono, z wydłużeniem czasu interakcji między polimerem i olejem następuje zmniejszanie energii aktywacji układu warstwowego PP-olej do wartości określonej energią aktywacji oleju. Zjawiska towarzyszące penetracji obszarów amorficznych przez olej (pęcznienie i rozpuszczanie niskomolekularnej fazy polimeru) powodują wzrost konduktywności folii PP, co jest prawdopodobnie spowodowane wzrostem wolnej przestrzeni w polimerze, ułatwiającej migrację jonów w polu elektrycznym.

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały, że w wyniku wzajemnego oddziaływania między folią polimerową i olejem następuje niewielki wzrost stopnia krystaliczności badanych próbek folii przy czym wskaźnik izotaktyczności praktycznie nie ulega zmianie. Następuje również przegrupowanie w łańcuchu głównym polimeru od grupy bocznej CH₃ odłącza się H* (rodnik alkilowy), który migruje i przyłącza się do grupy CH.

Literatura

- [1] **Sebillotte E., Theoleyre S., Said S., Gosse B., Gosse J.P.:** *ac Degradation of Impregnated Polypropylene Films*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 27, No. 3, pp. 557-565, 1992
- [2] **Gadoum A., Gosse B., Gosse J.P.:** *Accelerated ac Degradation of Impregnated PP Films*, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul., Vol. 2, No. 6, pp. 1075-1082, 1995
- [3] **Umemura T., Akiyama K.:** *Accelerated-Life Testing of Power Capacitor Dielectric Systems*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-22, No. 3, pp. 309-316, 1987
- [4] **Pospieszna J., Tymań A., Juchniewicz J.:** *Effects of Surface Modification of Polypropylene Foil on Polymer-Oil Inte*, 9th Inter raction. Symp. on High Voltage Engineering, Graz, Austria, 1995, pp. 1064-1-1064-3
- [5] **Pospieszna J., Tymań A.:** *Wykorzystanie spektroskopii dielektrycznej do oceny zjawisk wzajemnego oddziaływania między olejem i folią polimerową*, Proc. II Symp. on High Voltage Engineering, Poznań – Kiekrz, Poland, pp. 241-244, 1994
- [6] **Yoshida Y., Nishimatsu M.:** *Power Capacitors*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-21, No. 6, 1986, pp. 963-973
- [7] **Motyl E., Pospieszna J.:** *Wpływ oddziaływania oleju AKB na konduktywność i gromadzenie ładunku w dwukierunkowo orientowanej folii polipropylenowej*, Proc. Conf. on New Materials and Technology in Electrical Engineering, Łódź, Poland, pp. 31-37, 1995

THERMAL AGEING OF POLYPROPYLENE FOIL-OIL SYSTEM

The effect of aging temperature and time on the PP foil-oil interaction processes have been studied. The changes in the microstructure of aged polymer were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR). The electrical properties were characterized by studies of the dielectric relaxation processes (the dielectric spectroscopy method) and the thermally stimulated currents (the TSC technique).

Pracę wykonano w ramach tematu badań statutowych
„Wybrane zagadnienia inżynierii wysokich napięć” (zlec. 341 206).