

Ireneusz Sosnowski\*, Aleksandra Rakowska\*

## **ANALIZA SPEKTROFOTOMETRYCZNA W PODCZERWIENI JAKO NARZĘDZIE DO OCENY JAKOŚCI POLIETYLENU KABLOWEGO**

**Streszczenie:** Wśród wielu metod oceny własności fizykochemicznych polietylenu ważne miejsce zajmuje analiza spektrofotometryczna w podczerwieni. Proces starzenia polietylenu może być obserwowany w zakresach widm związanych z drganiami grup C=O, C–O, OH oraz z drganiami grupy C–H układów nienasyconych. Od chwili wprowadzenia polietylenu usieciowanego jako izolacji kabli elektroenergetycznych, zastosowano analizę IR do oceny jakości izolacji w przypadku wystąpienia procesu drzewienia wodnego, będącego główną przyczyną uszkodzeń kabli z izolacją polimerową.

Celem podjętych badań była ocena degradacji kablowej izolacji polietylenowej. Stopień zesterzenia izolacji określano na podstawie wybranych pasm pochłaniania w widmach uzyskanych przy zastosowaniu analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni. Dokonano analizy porównawczej izolacji starzonej oraz fabrycznie nowej, a także izolacji kabli uszkodzonych podczas eksploatacji.

**Słowa kluczowe:** kablowy polietylen izolacyjny, analiza spektrofotometryczna w podczerwieni

### **1. Wstęp**

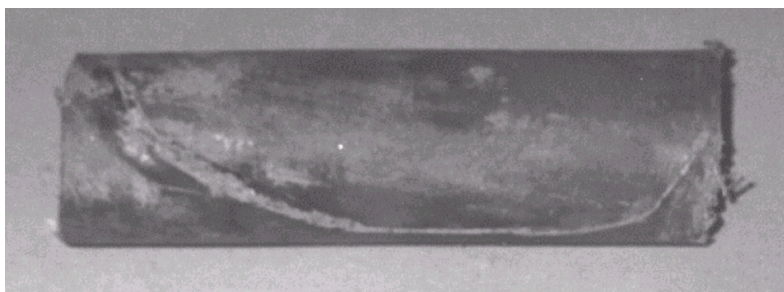
Analiza widma absorpcyjnego w podczerwieni zajmuje ważne miejsce wśród metod oceny własności fizykochemicznych polimerowych materiałów izolacyjnych. Metoda ta została sprawdzona w badaniach procesów starzeniowych, w polietylenie termoplastycznym i jest szeroko wykorzystywana do oceny jego jakości.

---

\* Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki

Od chwili wprowadzenia polietylenu usieciowanego jako izolacji kabli elektroenergetycznych podjęto próby zastosowania analizy IR do obserwacji procesów starzeniowych także i w tym materiale. Metoda ta byłaby szczególnie użyteczna, gdyby pozwoliła ocenić jakość izolacji w przypadku występowania procesu drzewienia wodnego, będącego główną przyczyną uszkodzeń kabli z izolacją wytłaczaną.

Od wielu lat prowadzi się, za pomocą analizy spektrofotometrycznej, badania procesów starzeniowych, występujących w izolacji polietylenowej kabli starzonych laboratoryjnie, jak i eksploatowanych w warunkach rzeczywistych. Wyniki doświadczeń pozwalają zaobserwować zależności pomiędzy zmianami strukturalnymi, a zmianami własności dielektrycznych polietylenu. Wykazano, że najczęstszą przyczyną zawilgocenia izolacji, które prowadzi do rozwoju drzewek wodnych i późniejszych awarii jest mechaniczne uszkodzenie powłoki kabla (rys. 1) [6].



**Rys. 1.** Uszkodzona powłoka kabla energetycznego

Na podstawie wielu badań polimerów starzonych i fabrycznie nowych stwierdzono, że proces starzenia polimerów może być obserwowany przede wszystkim w zakresach widma w podczerwieni związanych z drganiami grup C=O, C–O, OH oraz z drganiami grupy C–H układów nienasyconych. Jako główne pasmo diagnostyczne dla polietylenu termoplastycznego przyjmowane jest szczególnie pasmo  $1720\text{ cm}^{-1}$ , zwane pasmem karbonylowym. Jest ono związane z obecnością w badanym materiale grupy C=O. W wielu przypadkach w badaniach polietylenu usieciowanego próbowano stosować pasmo karbonylowe — analogicznie jak dla polietylenu termoplastycznego — jako główne pasmo diagnostyczne dla oceny stopnia degradacji izolacji. Jednakże wyniki badań prowadzonych na izolacji rzeczywistych kabli wykazały, że zmiany tego pasma w widmie IR dla zestarzonego polietylenu usieciowanego nie zawsze występują, a nawet stwierdzono, że bardzo często pik karbonylowy związany jest z obecnością środków sieciujących używanych podczas procesu technologicznego [4, 5].

## 2. Metodyka badań

Analizie zostały poddane kable SN o izolacji XLPE starzone w warunkach laboratoryjnych oraz kable SN o izolacji PE eksploatowane w warunkach rzeczywistych. Celem podjętych badań była ocena stopnia degradacji polietylenu zastosowanego na izolację tych kabli. Starzenie odbywało się w dwójaki sposób. Kable o izolacji XLPE

były poddane działaniu napięcia równego  $3U_0$  i wodnego roztworu NaCl przez dwa tysiące godzin oraz działaniu wodnego roztworu NaCl i temperatury w cyklu przerywanym (osiem godzin na dobę, temperatura  $90^\circ\text{C}$ ).

Wszystkie kable pocięto na odcinki o długości trzech centymetrów. Następnie zdjęto powłokę zewnętrzną, żyłę powrotną i ekran oraz usunięto żyły robocze. Próbkę izolacji polietylenowej do prowadzenia analizy IR miały postać pasków wyciętych z izolacji kabli przy użyciu mikrotomu. Z każdego kabla przygotowano kilkanaście próbek, które następnie były badane za pomocą analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni (IR).

Do analizy IR zastosowano spektrofotometr SPECORD 71 IR firmy Carl-Zeiss-Jena. Wyniki pomiarowe były importowane do komputera za pośrednictwem multimetru PROTEC 506 wyposażonego w interfejs szeregowy RS-232.

### 3. Wyniki analizy spektrofotometrycznej

Po zbadaniu próbek pochodzących z izolacji kabli, jak również po przestudiowaniu publikacji dotyczących badań spektrofotometrycznych polietylenu termoplastycznego i usieciowanego, wytypowano pewne charakterystyczne pasma w widmie, które ulegają absorpcji w wyniku fizycznych i chemicznych zmian starzeniowych występujących w izolacji polimerowej. Przy analizowaniu zaawansowania procesów starzeniowych w kablowej izolacji polietylenowej można się więc posłużyć kilkoma pasmami pochłaniania widma IR — traktując je jako pasma diagnostyczne [1]. Informacje dotyczące pasm diagnostycznych zestawiono w tabeli 1.

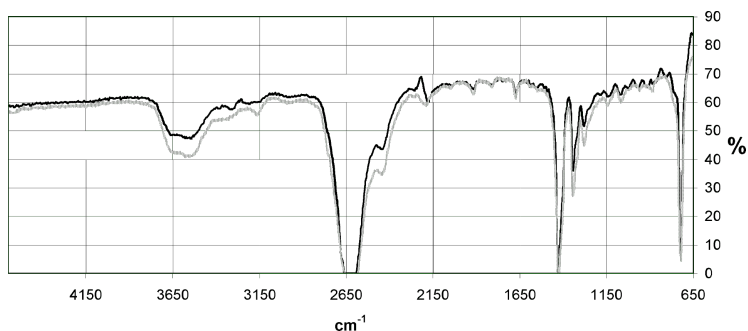
**Tabela 1.** Pasma pochłaniania w widmie IR dla kablowego polietylenu termoplastycznego i usieciowanego (PD — pasmo diagnostyczne)

Pasmo [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Obecność wiązań i grup chemicznych	PE	XLPE
890÷910	wiązania winylowe i winilidenowe	–	Słabe PD
1090	C–O wiązania o charakterze rozciągającym	–	Słabe PD
625 i 1130	SO <sub>4</sub> — ujemne jony siarczanowe	–	Słabe PD
1150÷1300	C–O wiązania o charakterze estrowym	PD	–
1575 i 1610	COO — jony karboksylowe	PD	–
1630÷1640	C=C podwójne wiązanie pomiędzy atomami węgla	Słabe PD	Słabe PD
1700÷1730	C=O wiązanie karbonylowe	Główne PD	Słabe PD
3200÷3600	wiązania wodorotlenowe	Słabe PD	PD

Wykresy widma IR obrazują zależność poziomu transmisji promieniowania w podczerwieni i liczby falowej, będącej odwrotnością długości fali promieniowania przechodzącego przez analizowaną próbkę (wyrażonej w  $\text{cm}^{-1}$ ). Transmisja ( $T$ ) z kolei jest określona stosunkiem natężenia wiązki światła monochromatycznego przechodzącego przez próbkę do natężenia promieniowania padającego na nią i jest wyrażona w procentach.

Na podstawie wyników analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni stwierdzono, że kablowa izolacja z polietylenu usieciowanego po starzeniu przez dwa tysiące

godzin, generalnie nie uległa zmianom starzeniowym (zmianom fizyko-chemicznym) wykrywalnym za pomocą metody IR. Zmiany te wystąpiły jedynie w kilku lokalnych obszarach izolacji. Dla obszarów tych spektrogramy wykazały, w porównaniu ze spektrogramami izolacji fabrycznie nowej, pewne zmiany dwóch pasm pochłaniania w widmie IR — rysunek 2 (linia ciągła oznacza izolację fabrycznie nową). Pierwsze pasmo jest związane ze zwiększeniem w rozpatrywanym materiale zawartości wiązań wodorotlenowych OH, świadczących o obecności wilgoci lub rozpoczęciu procesu drzewienia wodnego w izolacji XLPE. Odpowiada temu zakres widma  $3200 \div 3800 \text{ cm}^{-1}$ . Drugie pasmo jest związane z obecnością grup metylowych, a wzrost intensywności pochłaniania w zakresie widma  $2650 \text{ cm}^{-1}$ , świadczy o postępującym procesie rozrywania łańcucha głównego polimeru [1, 2].



**Rys. 2.** Spektrogram izolacji XLPE fabrycznie nowej oraz izolacji kabla starzonego przez 2000 godzin



**Rys. 3.** Spektrogram izolacji PE kabla uszkodzonego podczas eksploatacji

Porównanie licznych spektrogramów IR polietylenu usieciowanego, pobranego z izolacji fabrycznie nowej oraz starzonej wykazało, że na kilkadziesiąt rozpatrywanych próbek zmiany widma zaobserwowano tylko dla kilku próbek pobranych z kabli starzonych.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowy spektrogram izolacji PE z kabla uszkodzonego podczas eksploatacji. Wzbogacenie widma w paśmie  $3200 \div 3800 \text{ cm}^{-1}$  może świadczyć o obecności wilgoci lub drzewek wodnych w PE. Wzrost intensywności w zakresie  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , związany z występowaniem wiązań rozciągających C—OH jest oznaką rozpoczęcia się procesu destrukcji izolacji przez utlenianie. Pomimo, że ciągle jeszcze nie udowodniono ostatecznie związku pomiędzy obecnością drzewek wodnych w izolacji, a procesem utleniania materiału, niezaprzeczalny jest związek pomiędzy utlenianiem polietylenu, a pogorszeniem jego własności dielektrycznych [4]. Jeżeli utlenienie izolacji obejmuje tylko powierzchnię lub zachodzi stosunkowo niedaleko od powierzchni izolacji kablowej — zmniejszenie wytrzymałości elektrycznej jest nieznaczne. Gdy jednak proces utleniania zachodzi w całej objętości izolacji, wówczas bardzo silnie pogarszają się jej własności dielektryczne.

Stosunkowo duża intensywność widma dla pasm związanych z wiązaniami  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$ , może być spowodowana procesem rozrywania łańcucha głównego polimeru. Nie zarejestrowano natomiast, dla tej próbki, zmian w paśmie związanym z wiązaniami karbonylowymi C=O.

#### 4. Podsumowanie

Podczas przeprowadzonych badań dokonano analizy wielu próbek polietylenu usieciowanego i termoplastycznego. Próbki te pochodziły z izolacji kabli starzonych laboratoryjnie i uszkodzonych podczas eksploatacji. Dzięki analizie IR można było określić, jakie zmiany zaszły w izolacji kabli oraz jak warunki pracy lub starzenia wpłynęły na jej własności fizyczne i chemiczne. Badania potwierdziły większą odporność izolacji z polietylenu usieciowanego na wpływ różnych czynników starzeniowych.

Przedstawiono także podstawowe pasma diagnostyczne dla izolacji PE i XLPE.

#### Literatura

- [1] **Rakowska A.**: *PE and XLPE medium voltage cables — Service experience and examination of insulation state*, Jicable 95 B.2.5
- [2] **Kazicyna L. A., Kupletska N. B.**: *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, WNT, Warszawa 1976
- [3] **Abou-Dakka M., Bamij S., Bulinski A.**: *Effect of Crosslinking By-products on DC Polarization of Cross-linked Polyethylene*, ISH '97
- [4] **Johnson J. F.** i inni: *Sensitive analytical methods for early diagnosis of aging in solid insulation under voltage stress*, CIGRE Proceed of the 32-nd Session, 1988, 15–01
- [5] **Rakowska A.**: *Aging process of high voltage polymeric electric insulation*, Interdisciplinary Conference on Dielectrics Properties, Characterisation, Applications, Antibes-Julan-les-Pins, France, 23–27 March 1992, pp. 362–364
- [6] **Rakowska A.**: *Właściwości eksploatacyjne usieciowanego polietylenu izolacyjnego stosowanego w wysokonapięciowych kablach elektroenergetycznych*, Wydawnictwo PP, rozprawa habilitacyjna, wrzesień 1998

INFRARED SPECTROFOTOMETRIC ANALYSIS AS A TOOL OF ESTIMATION  
OF POLYETHYLENE CABLE INSULATION

The investigations based on infrared spectrophotometric analysis have been carried out for the PE and XLPE cable insulation. The PE insulation from failed field-aged cables and the XLPE insulation aged in laboratory conditions had been examined. IR investigations make possible to perform the evaluation of a state of a cable polymeric insulation during the aging process. But for an XLPE insulation the others bands can be used as a diagnostic bands than for PE insulation.