



Jan BURSA

Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki

## Wpływ związków azotu na izolacyjne pokrycia silikonowe

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badania odporności tworzywa silikonowego na działanie kwasu azotowego i tlenków azotu. Opisano metodykę badań, a w niej materiał badawczy i technologię przygotowania tego materiału oraz sposób jego starzenia. Efekty starzenia przedstawiono na pięciu wykresach zależności wybranych wielkości od czasu trwania starzenia. Praca zakończona jest wnioskami.

**Abstract. (Influence of Nitrogen Compounds on Silicone Insulating Coatings).** The paper presents the results of research on silicone material resistance to nitrogen acid and nitrogen oxides. The article contains description of testing methods, testing material and technology of sample preparation and ageing process. The ageing effects are demonstrated on four diagrams illustrating the relation between the selected parameters and the ageing period. The article is finished with relevant conclusions.

**Słowa kluczowe:** elastomery, silikon, właściwości elektryczne, starzenie.

**Keywords:** elastomers, silicones, electric properties, ageing.

### Wstęp

Stosowanie coraz wyższych napięć w liniach przesyłowych, miniaturyzacja urządzeń, spowodowały konieczność znalezienia nowych układów i materiałów elektroizolacyjnych spełniających coraz wyższe wymagania w zakresie niezawodności, trwałości, odporności na czynniki zewnętrzne, a przy tym takich, by ich produkcja i stosowanie były ekonomicznie uzasadnione. Rezultatem tych poszukiwań jest coraz szersze stosowanie różnego rodzaju materiałów polimerowych w miejsce klasycznych materiałów elektroizolacyjnych (np. porcelany).

Od ponad 25 lat stosowane są w układach izolacyjnych elastomery silikonowe, także na izolatory napowietrzne w postaci izolatorów wiszących czy też w postaci powierzchniowych pokryć izolatorów wsporczych. Podstawową zaletą izolatorów z pokryciami silikonowymi jest duża wytrzymałość mechaniczna i mała masa, a co najważniejsze duża hydrofobowość powierzchni i zdolność do regeneracji tej hydrofobowości oraz hydrofobizacja zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni [1]. Zastosowanie izolatorów silikonowych jest wskazane przede wszystkim w miejscach o dużym zanieczyszczeniu, które w połączeniu z wilgocią atmosferyczną, może powodować powstawanie elektrolitu na powierzchni izolatora. Dzięki najcenniejszej cesze silikonów tzn. hydrofobowości, elektrolit nie wnika do wnętrza tworzywa i nie rozplywa się po jego powierzchni, a jedynie pojawia się w postaci nieszkodliwych kropelek.

Należy jednakże pamiętać, że każdy materiał izolacyjny, po dłuższym okresie użytkowania w różnych warunkach, zmienia swoje właściwości elektroizolacyjne na skutek oddziaływania szeregu czynników klimatycznych, zabrudzeniowych, elektrycznych czy mechanicznych. Tworzywa sztuczne wykazują dużą wrażliwość na te czynniki i nawet najlepsze z nich ulegają systematycznym zmianom destrukcyjnym. Po dłuższym okresie użytkowania ich „możliwości izolacyjne” mogą zmniejszyć się do granicy niedopuszczalnej, jak również może dojść do uszkodzenia lub nawet zniszczenia materiału, a w konsekwencji do ogromnych strat, nie tylko dla energetyki. Poszukiwane są, więc materiały elektroizolacyjne o nowych, lepszych właściwościach odpowiadających najbardziej rygorystycznym wymaganiom technicznym, także ekologicznym, a jednocześnie w miarę możliwości najmniej kosztowe. Jako najbardziej przyszłościowe tworzywa sztuczne do zastosowań m. in. w napowietrznej izolacji

elektrycznej, postrzegane są aktualnie elastomery silikonowe. Niestety, oddziaływanie szeregu czynników klimatycznych powoduje stopniowe pogarszanie właściwości elektrycznych także silikonów. Przykładem takiego stanu rzeczy jest oddziaływanie promieniowania UV, pod wpływem, którego powstają mikropęknięcia i w konsekwencji pęknięcia na powierzchni tworzywa [2]. Tak zestarzone tworzywo, po kilku latach eksploatacji, nie będzie nadawać się do użytku.

Niezwykle ważne w tej sytuacji są badania wpływu działania czynników zewnętrznych na materiały izolacyjne. Umożliwiają one określenie przydatności materiałów do pracy w różnych warunkach środowiskowych oraz czas, podczas którego zachowają właściwości pozwalające na ich dalszą eksploatację bez obaw o zniszczenie. Oczywiście nie jest możliwe dokładne odwzorowanie rzeczywistych warunków eksploatacyjnych – trudno się spodziewać by np. nowy model izolatora, przed wprowadzeniem do produkcji, badano przez kilkanaście lat w różnych warunkach. Dlatego też stosuje się metody tzw. przyspieszonego starzenia, które imitują długotrwałą eksploatację materiału, a jednocześnie pozwalają określić parametry i wpływ czynnika na tworzywo, a już z pewnością „najstabsze jego miejsca”. Wyniki badań pokazują, czy nowy materiał, spełniający jako nowy produkt wszystkie wymagania, może być długotrwale stosowany bez obawy o jego szybkie zniszczenie.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu tlenków azotu i kwasu azotowego na właściwości elektryczne oraz masę elastomeru silikonowego, a także określenie ewentualnej przydatności tego typu tworzyw jako pokrycia powierzchni izolatorów wysokiego napięcia w warunkach narażenia związkami azotu. Znané są przypadki destrukcyjnego oddziaływania kwasu azotowego na izolację izolatorów kompozytowych [3]. Rezultaty badań odnoszących się do izolacji silikonowej nie są wystarczająco opisane w literaturze. Wysokie stężenie zastosowanego kwasu, trudno osiągalne w warunkach rzeczywistych, lecz realne, miało przyspieszyć starzenie badanego materiału.

### Metodyka i przedmiot badań

Jako materiał badawczy wykorzystano dwuskładnikowy kauczuk silikonowy sieciujący bez ogrzewania GUMOSIL WW, wyprodukowany przez Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o. o. w Nowej Sarzynie. GUMOSIL WW jest

elastomerem (kauuczukiem) silikonowym w formie lepkiej cieczy, która ulega sieciowaniu (utwardzaniu) do postaci gumy w temperaturze pokojowej pod wpływem ciekłego katalizatora 60 R. Jest przeznaczony do wyrobu bardzo elastycznych form, prototypów i elementów do sprawdzania wycieków i korozyjności, modeli, dekoracji itp.

Dane charakterystyczne [4]:

1. Przed utwardzeniem:

- GUMOSIL WW: lepka ciecz, kolor mlecznobiały do beżowego, ciężar właściwy w temperaturze 25 °C – ok. 1,20 g/cm<sup>3</sup>, lepkość w temperaturze 25 °C ok. 30 000 cP.
- Katalizator 60 R: lepka ciecz, kolor bezbarwny do słomkowego, ciężar właściwy w temperaturze 25 °C – ok. 1,07 g/cm<sup>3</sup>.

2. Po utwardzeniu:

Właściwości mechaniczne – pomiary wykonane po upływie 48 godzin od utwardzenia w temperaturze 25 °C i przy wilgotności względnej wynoszącej około 50 %. Badania na próbkach o grubości 6 mm: twardość – ok. 30 Sh (Shore'a). Badania na próbkach o grubości 2 mm: wytrzymałość na rozciąganie – ok. 4,0 MPa, wydłużenie względne przy zerwaniu – ok. 400%.

GUMOSIL WW i katalizator 60 R powinny być przechowywane w oryginalnie zamkniętych opakowaniach w temperaturze poniżej 30 °C i muszą być zużyte w całości wówczas, gdy pojemniki zostaną otwarte do ich przerobu. Przed użyciem GUMOSIL WW należy dokładnie wymieszać, by usunąć efekt sedimentacji.

Procedura wytwarzania próbek do badań:

Stosunek wagowy: 3 części wagowe katalizatora 60 R na 100 części wagowych GUMOSILU WW. Czas przydatności kompozycji kauczuku z katalizatorem przy temperaturze 23 °C wynosi ok. 30 minut. Czas utwardzania (sieciowania) wynosi kilka godzin, najlepiej jednak utwardzony kauczuk wyjmować z formy i obrabiać po upływie 24 godzin. W celu ułatwienia procesu wiązania kauczuku z katalizatorem, dodano do niego toluenu w stosunku objętościowym: jedna część oryginalnego katalizatora na cztery części toluenu.

Przy pomocy wagi laboratoryjnej odmierzano ok. 30 g GUMOSILU WW, po czym dodawano ok. 3 g katalizatora 60 R z toluenem. Dokładnie wymieszana kompozycję wlewano do szklanych form, uprzednio pokrytych zastygłą parafiną w celu wyeliminowania przywierania kauczuku do formy. Utwardzony elastomer wyjmowano z formy po ok. 48 godzinach. Z materiału zostały wykonane kołowe próbki o średnicy 108 ÷ 118 mm (zależnie od średnicy formy) oraz grubości 2,4 ÷ 3,1 mm.

Do badania wykorzystano szczelną komorę, w której umieszczono dwa szklane naczynia wypełnione kwasem azotowym o stężeniu 35 ÷ 38% w ilości ok. 5 ÷ 6 dm<sup>3</sup>.

Po wykonaniu badań wstępnych (pomiar masy, rezystywności powierzchniowej i skrośnej, odporności na łuk elektryczny i prądy pełzające oraz wytrzymałości elektrycznej próbki zostały umieszczone w komorze. Połowę płytek silikonowych umieszczono w kwasie, pozostałe próbki zawieszono ok. 20 cm nad naczyniami z kwasem, poddając je działaniu atmosfery tlenków azotu. Stężenie tlenków azotu w komorze podczas przeprowadzania badań zawierało się w granicach 3 ÷ 60 mg/m<sup>3</sup>. Wcześniejsze zakończenie badań spowodowane było degradacją próbek pod wpływem czynnika starzącego, uniemożliwiającą przeprowadzenie wiarygodnych pomiarów.

## Omówienie wyników i wnioski

Starzenie kwasem azotowym

Próbki zanurzone w kwasie azotowym uległy zniszczeniu po 8 dniach od rozpoczęcia starzenia. Próba wyjęcia zanurzonych w kwasie płytek zakończyła się oderwaniem części będących ponad powierzchnią kwasu. Pozostałe, większe części próbek uległy widocznej degradacji – powstała miękka, bezkształtna masa o konsystencji galaretowatej, silnie nasiąknięta kwasem. Widoczna była przezroczystość materiału, a także pęcherzyki na jego powierzchni. Degradacja nastąpiła na poziomie struktury chemicznej elastomeru – doszło do rozerwania wiązań, a także do rozpuszczenia części materiału. Pomiary wielkości elektrycznych tak zniszczonego silikonu były niemożliwe. Próbki poddane działaniu kwasu o wysokim stężeniu utraciły wszelkie cechy elastomeru, w tym przypadku materiału izolacyjnego.

Starzenie tlenkami azotu

Ostatnie badania próbek poddanych działaniu tlenków azotu przeprowadzono po 35 dniach od rozpoczęcia starzenia. Próba kolejnego pomiaru 42 dnia okazała się niemożliwa. Materiał stał się miękki, uniesienie w całości próbki było niemożliwe.

Nie zaobserwowano wydzielania się oleju silikonowego. Zapewne został on związany z materiałem przez wsiąkające związki azotu. Skutkowało to wzrostem masy podczas starzenia o ok. 23 % w stosunku do masy początkowej (rys. 1). Nie spotyka się tak dużego przyrostu masy w przypadku materiałów izolacyjnych.

Co ciekawe, nawet zdegradowany, miękki materiał, który utracił w czasie starzenia właściwości mechaniczne, zachował hydrofobowość.

Rezystywność powierzchniowa zmniejszyła się prawie o cztery rzędy wielkości (rys. 2), w przypadku rezystywności skrośnej różnica ta była jeszcze o jeden rząd wielkości większa (rys. 3). Na początku okresu starzenia spadek obu rezystywności był w przybliżeniu liniowy.

Odporność na łuk elektryczny podczas starzenia zmalała niemal o połowę, ze 160 sekund dla materiału niestarzonego, do 87 sekund po 35 dniach starzenia (rys. 4). Koniec pomiaru następował w momencie wypalenia ścieżki przewodzącej. Wszystkie próbki podczas starzenia pomysłnie przeszły badanie odporności na prądy pełzające wytrzymując opadnięcie 50 kropeł roztworu NH<sub>4</sub>Cl przy napięciu 500 V. Na ich powierzchni trudno było zaobserwować wyraźniejsze ślady po badaniu, jedynie niewielkie osmalenia. Zapewne można to wiązać z utrzymującą się, pomimo starzenia, hydrofobowością powierzchni, co nie pozwalało na równomierne rozlanie roztworu, a tym samym utrudniło przepływ prądu pomiędzy elektrodami. Wytrzymałość elektryczna spadła o ponad 60% w stosunku do wartości początkowej (rys. 5). W przypadku próbki niestarzonej, przebiecie miało charakter punktowy, w materiale starzonym obserwowano wypalanie ścieżki.

Podczas starzenia obserwowano zmianę barwy próbek. Początkowo mlecznobiały elastomer po 35 dniach był barwy brązowo-zółtej zyskując w międzyczasie barwy pośrednie (rys. 6).

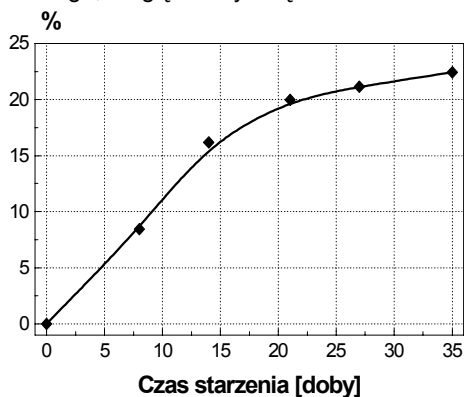
## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

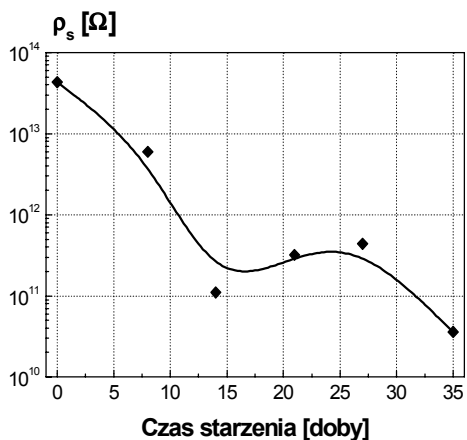
- elastomery silikonowe ulegają zniszczeniu pod wpływem działania stężonego kwasu azotowego oraz jego tlenków,
- stężony kwas azotowy powoduje bardzo szybką i całkowitą degradację materiału,

- tlenki azotu o dużym stężeniu powodują postępującą degradację chemiczną materiału, doprowadzając do znacznego pogorszenia właściwości elektrycznych materiału, a w dalszym ciągu starzenia do utraty spoiwości materiału, czyli do jego zniszczenia.

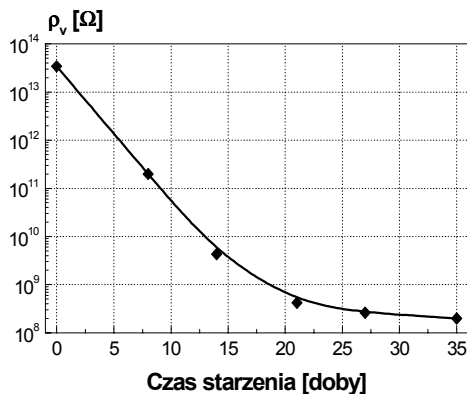
Przedstawione badania wyraźnie świadczą o bardzo dużym, niszczącym wpływie związków azotu na tworzywa silikonowe, chociaż użytym czynnikiem starzącym był kwas azotowy o bardzo dużym stężeniu, a materiał badawczy był zwykłym, niemodyfikowanym silikonem. Niniejsza praca sygnalizuje konieczność badania wpływu związków azotu na izolatory z pokryciem silikonowym, jeśli w miejscu pracy izolacji można spodziewać się obecności takiego czynnika. Błędy wykonania izolatora, powodujące powstawanie wylądowań niezupełnych, a w konsekwencji tlenków azotu i kwasu azotowego, mogą zdarzyć się zawsze.



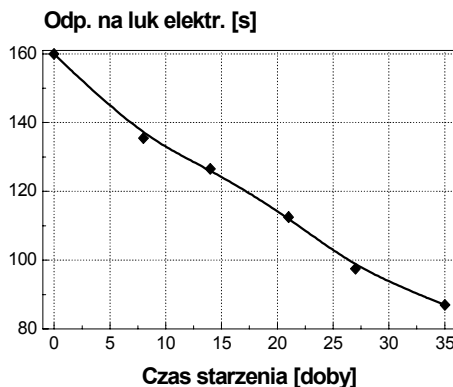
Rys. 1. Procentowa zmiana masy tworzywa silikonowego pod wpływem działania atmosfery tlenków azotu



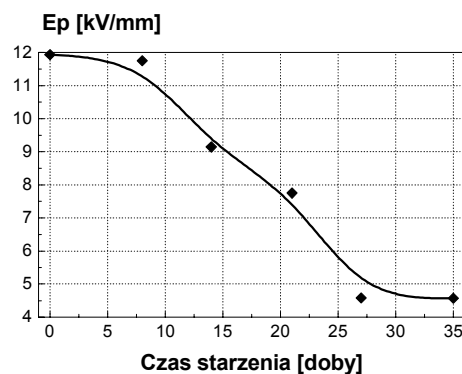
Rys. 2. Zmiany rezystywności powierzchniowej tworzywa silikonowego pod wpływem działania atmosfery tlenków azotu



Rys. 3. Zmiany rezystywności skrośnej tworzywa silikonowego pod wpływem działania atmosfery tlenków azotu



Rys. 4. Zmiany odporności na luk elektryczny tworzywa silikonowego pod wpływem działania atmosfery tlenków azotu



Rys. 5. Zmiany wytrzymałości elektrycznej tworzywa silikonowego pod wpływem działania atmosfery tlenków azotu



Rys. 6. Przykład przebarwienia próbek z tworzywa silikonowego badanych w atmosferze tlenków azotu

#### LITERATURA

- [1] Wańkowicz J., Przeskok zabrudzeniowy. Wybrane zagadnienia eksploatacyjne i materiałowo-konstrukcyjne izolatorów elektroenergetycznych, *Prace Naukowe IPEiE PW*, Wrocław 1995, 78
- [2] Bursa J., UV Radiation effect on electroinsulating silicone coatings, *11<sup>th</sup> International Symposium on High Voltage Engineering ISH '99*, Londyn, 4.139
- [3] Bursa J., Zmiany właściwości cykloalifatycznych kompozytów epoksydowych pod wpływem działania związków azotu, *Postępy w elektrotechnologii*, Szklarska Poręba 1994, 189-194
- [4] Silikonowe kauczuki dwuskładnikowe, materiały producenta, Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o. o. w Nowej Sarzynie

**Autor:** dr inż. Jan Bursa, Instytut Elektrotechniki Politechniki Szczecińskiej, ul. Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin, E-mail [bursa@ps.pl](mailto:bursa@ps.pl)