



Jan SUBOCZ, Marian MICHALCZUK, Paweł ANDRUSZKIEWICZ

Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki

Spektroskopia dielektryczna laminatów szkłoepoksydowych o różnej zawartości wilgoci

Streszczenie. Zbadano chłonność wilgoci oraz jej wpływ na kształt przebiegów części urojonej i rzeczywistej zespolonej przenikalności dielektrycznej dla laminatów szkłoepoksydowych. Pomiar przeprowadzono dla zakresu częstotliwości od 10^{-4} Hz do 10^6 Hz dla trzech rodzajów laminatów opartych na włóknie szklanym i żywicy epoksydowej. Wyniki pomiarów aproksymowano za pomocą funkcji Havriliaka-Negami'ego. We wszystkich przypadkach stwierdzono znaczący wpływ zawartości wilgoci na kształt zmierzonych charakterystyk widoczny w zmianach parametrów równań. Wykonane badania pozwalają na lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących w izolacji warstwowej oraz ich praktyczne wykorzystanie w nieniszczącej diagnostyce izolacji wysokonapięciowej.

Abstract. (Dielectrical spectroscopy of epoxy-glass reinforced materials with different moisture content). Moisture absorptivity and its influence on the shape of complex dielectric constant for epoxy-glass reinforced materials were investigated. The measurements were done for frequency ranging from 10^{-4} Hz to 10^6 for three kinds of laminate. The results were approximated by Havriliak-Negami function. In all the cases significant influence of moisture content on the shape of the measured characteristic was observed, which was reflected in equation parameters changes. The research allows to better understand electrical relaxation phenomena in laminated isolation, which could have practical applications in non-destructive diagnostics of high voltage insulation.

Słowa kluczowe: laminaty, spektroskopia dielektryczna, wilgoć.

Keywords: reinforced materials, dielectric spectroscopy, moisture.

Wstęp

Żywice epoksydowe są doskonałymi materiałami używanymi do wyrobu izolacyjnych laminatów wzmocnionych włóknem szklanym. Przewaga epoksydów nad innymi rodzajami żywic wynika z ich dobrej zwilżalności szkła, która powoduje doskonałą naturalną adhezję między nimi a włóknem szklanym. Laminaty szkło-epoksydowe są tworzywami lekkimi, odznaczającymi się dużą wytrzymałością mechaniczną, dobrymi właściwościami elektroizolacyjnymi oraz dużą odpornością termiczną i chemiczną. Posiadają niską chłonność wody. Pomimo to, często obserwuje się w nich znaczne obniżenie się m.in. rezystywności skośnej i wzrost współczynnika strat dielektrycznych w wyniku długotrwałego oddziaływania atmosfery z zawartością nasyconej pary wodnej nawet o stosunkowo łagodnych parametrach (np. $T = 40$ °C, wilgotność względna $\psi = 90\%$) [1]. Problem ten może być bardzo istotny z punktu widzenia eksploatacji laminatów jako materiałów izolacyjnych przeznaczonych do różnych warunków środowiskowych.

Proces sorpcji wilgoci przez kompozyty polimerowe wykonane w postaci warstwowych laminatów żywica-zbrojenie szklane polega na kapilarnym działaniu granicy włókno – polimer. Wnikanie wody do objętości materiału odbywa się, w decydującej mierze, wzdłuż włókna szklanego poprzez wolne przestrzenie i inkluzje a także z wykorzystaniem obszarów o słabej adhezji między włóknem a polimerem. W procesie migracji i penetracji objętości przez wilgoć istotną rolę odgrywają również miejsca splotów tkaniny szklanej, wokół których w procesie wytwórczym mogą powstawać puste przestrzenie zdolne do kumulacji wody. Z drugiej strony, woda poprzez polarne oddziaływania siłami Van der Waallsa może być wiązana z łańcuchem głównym polimeru poprzez grupy OH^- , co z reguły skutkuje utratą adhezji żywicy do zbrojenia i szybszym rozwojem drzewienia wodnego [2,3].

Jest oczywiste, że na sorpcję wilgoci przez warstwowe układy izolacji polimerowej ma wpływ morfologia kompozytu, która jest pochodną użytych komponentów oraz

technologii przetwórstwa. Z tego powodu możliwość oceny wpływu niektórych struktur morfologicznych na proces sorpcji wilgoci może dać istotne przesłanki do predykcji zachowania się izolacji w warunkach eksploatacyjnych oraz oceny stosowanej technologii produkcji. Bowiern, na właściwości mechaniczno-elektryczne inaczej będzie oddziaływać woda zaadsorbowana w swobodnych przestrzeniach a inaczej woda związana ze strukturą łańcucha głównego czy też preparacją włókna.

Niniejsza praca analizuje proces rozwoju drzewienia wodnego w trzech rodzajach laminatów szkło-epoksydowych w oparciu o pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej w zakresie $0,1\text{mHz} \div 1\text{MHz}$. Podstawową tezę, na której oparto analizę jest założenie, że powstawanie, z udziałem wody, nowych struktur makromolekularnych powinno dać odpowiedź w postaci zmiany rozproszenia dielektrycznego w zakresie wysokich częstotliwości. Natomiast zwiększanie ilości wody w inkluzjach i na granicy faz winno skutkować zmianami parametrów relaksacji ładunku przestrzennego w zakresie ultraniskich częstotliwości.

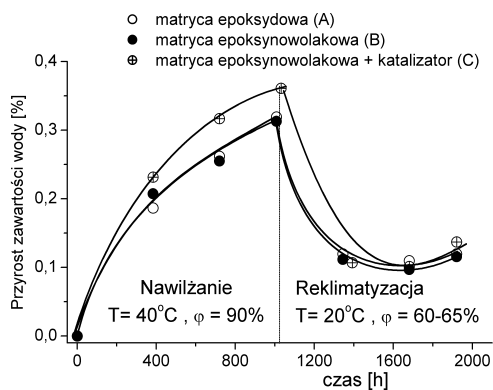
Metodyka i obiekt badań

Do badań użyto trzech rodzajów laminatów zbrojonych włóknem szklanym z preparacją amino-silanową. Matrycę polimerową stanowiły mieszanina żywicy Epidian-5 i nowolaku (laminat A), kompozycji żywicy epoksynowolakowej i nowolaku (laminat B) oraz żywicy epoksynowolakowej utwardzanej w obecności katalizatora (laminat C). Wykorzystano próbki o wymiarach $240 \times 240 \times 2$ mm, które poddano sześciotygodniowemu oddziaływaniu wilgoci w teście WGS (wilgotne gorąco stałe - $T = 40$ °C, wilgotność względna $\psi = 90\%$). Do tego celu użyto komory klimatycznej typu Feutron. Po tym czasie próbki były reklimatyzowane przez kolejne 5 tygodni w temperaturze pokojowej przy wilgotności względnej $\psi = 60\text{--}65\%$. Okres nawilżania został wybrany na podstawie wcześniejszych badań, które wykazały, że parametry elektryczne w tego typu laminatach stabilizują się po około 3 tygodniach [1].

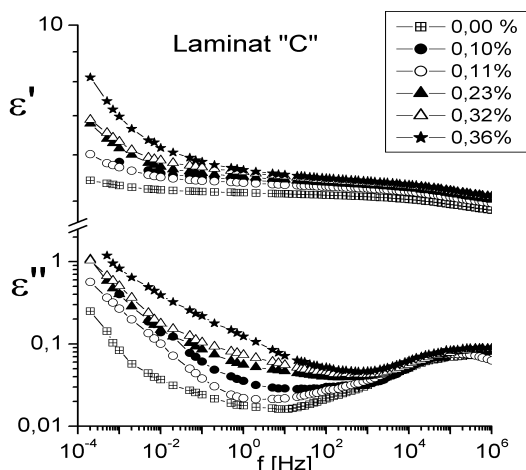
Co 7 dób dokonywano ważenia próbek oraz pomiarów zespolonej przenikalności dielektrycznej $\epsilon^*(\omega)$ w zakresie 10^{-4} – 10^6 Hz przy zastosowaniu mostka HP 4284A oraz systemu pomiarowego ULFAS.

Wyniki i dyskusja badań

Pomiary zmiany masy kompozytów w czasie oddziaływania wilgotnego klimatu - WGS (rys.1) wykazały, że chłonność wody oraz kinetyka jej sorpcji była zbliżona dla wszystkich próbek i praktycznie niezależna od rodzaju matrycy polimerowej. Podobny efekt obserwowano również podczas resorpcji w procesie reklimatyzacji. Stabilizacja masy laminatów na wyższym poziomie wartości nawet po długotrwałej reklimatyzacji jest dowodem na to, że proces wymiany wilgoci z otoczeniem nie jest w pełni odwracalny i znaczna część wody jest na stałe uwieczniona w objętości laminatów. Spostrzeżenie to jest bardzo istotne z punktu widzenia rozwoju ewentualnych procesów starzeniowych, gdyż obecność zjonizowanych inkluzji wodnych w znaczący sposób ułatwia te procesy nawet przy niskich natężeniach pól elektrycznych. Dotyczy to zwłaszcza rozwoju drzewienia elektrycznego [4].



Rys.1. Sorbcja i desorbcja wody czasie testu WGS



Rys.2. Zależność stratności i przenikalności dielektrycznej od częstotliwości w laminacie C z różną zawartością wody

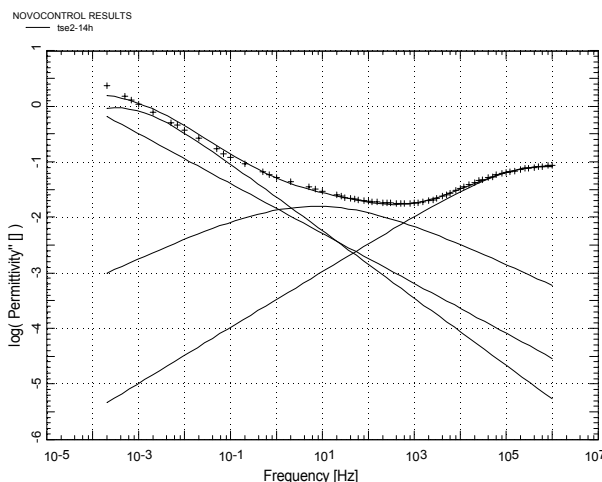
Na rys. 2 pokazano, na przykładzie laminatu A, wyniki pomiarów rozproszenia dielektrycznego przy różnej zawartości wody w objętości próbek. Bezpośrednie obserwacje zależności $\epsilon'(f)$ oraz $\epsilon''(f)$ wskazują, że zwiększona obecność wody w laminatach generalnie powoduje wzrost przenikalności dielektrycznej i stratności w całym zakresie stosowanych częstotliwości. Jednak można wyróżnić pewne przedziały, w których notuje się relatywnie

największe zmiany parametrów zespolonej przenikalności dielektrycznej w zależności od ilości zaadsorbowanej wody. W przypadku składowej rzeczywistej (ϵ') jest to zakres poniżej 1 Hz, natomiast dla składowej urojonej (ϵ'') jest przedział 10^2 – 10^3 Hz. Do dokładniejszej analizy wpływu wilgoci na parametry zespolonej przenikalności dielektrycznej można użyć uogólnionej zależności Havriliaka-Negamiego, która opisuje rozproszenie struktur dipolowych m.in. w polimerach [5]. W przypadku warstwowej izolacji kompozytowej, w przedziale częstotliwości 10^{-4} – 10^6 Hz zwykle występują trzy podstawowe układy relaksacyjne różniące się naturą zjawiska. Pierwszy, w częstotliwościach wyższych od 10^3 Hz, dotyczy β -relaksacji bocznych grup łańcucha głównego matrycy polimerowej. Drugi, w przedziale 10^{-1} – 10^3 Hz, związany jest z relaksacją przyelektrodową oraz relaksacją przestrzeni granicznych. Natomiast w trzecim, poniżej 10^{-1} Hz, ujawnia się relaksacja Maxwella-Wagnera oraz tzw. „relaksacja stałoprądowa” związana z hoppingiem nośników ładunku (jonów) na odległości makroskopowe [6]. Z tego powodu, w analizie otrzymanych z pomiarów charakterystyk zastosowano trójelementowy model Havriliaka-Negamiego, który po uwzględnieniu przewodnictwa można przedstawić w postaci:

$$(1) \epsilon^*(\omega) = -j \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} \right)^N + \sum_{K=1}^3 \left(\frac{\Delta \epsilon_K}{(1 + (j\omega\tau_K)^{\alpha_K})^{\beta_K}} + \epsilon_{\infty K} \right)$$

gdzie: ϵ_{∞} – optyczna przenikalność dielektryczna, $\Delta \epsilon$ – polaryzowalność, σ_0 – przewodnictwo stałoprądowe, τ – uogólniona stała czasowa relaksacji o pewnym, zależnym od α , β , rozkładzie wartości, α , β , N – stałe, ω – pulsacja.

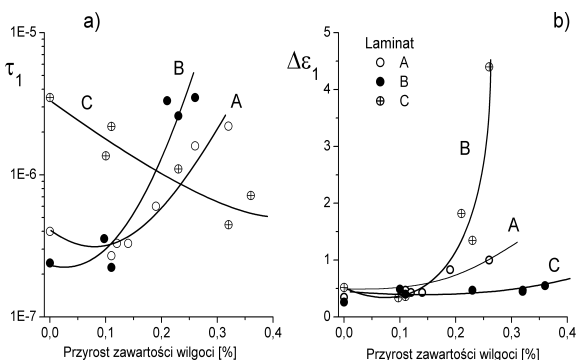
Przykład zastosowania zależności (1) do opisu zmian $\epsilon''(f)$ w laminacie A z 0,14% przyrostem wody pokazano na rys.3. Podobne charakterystyki otrzymano również w pozostałych próbkach. Zaobserwowano w nich, że widoczna w środkowej części składowa o stałej czasowej τ_2 rzędu 10^{-2} s. jest na ogół bardzo trudna do wyizolowania z sumarycznej charakterystyki lub nawet całkowicie znika maskowana przez wzrost polaryzacji ładunku przestrzennego. Dlatego, w dalszej części nie będzie ona analizowana.



Rys.3. Wynik analizy zależności $\epsilon''(f)$ na przykładzie laminatu A z 0,14% zawartością wody

Zaobserwowano, że niezależnie od typu laminatu i zawartości w nim wody, natura β -relaksacji grup bocznych

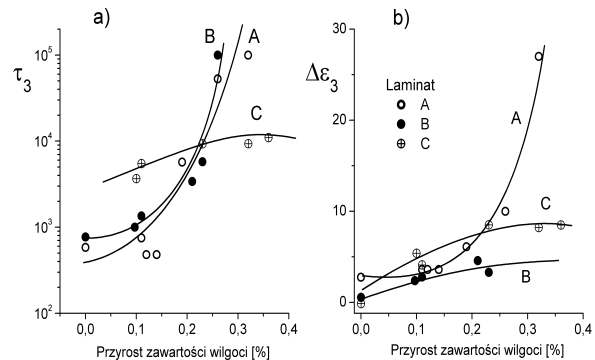
matrycy jest bardzo zbliżona do mechanizmu Cole-Cole dotyczącego struktur dipolowych z wzajemną interakcją (wyliczone wartości $\beta = 0,8 \pm 1,0$). Zróżnicowane oddziaływanie wody na strukturę morfologiczną ujawniają zmiany stałej czasowej β -relaksacji τ_1 oraz jej polaryzowalności $\Delta\epsilon_1$ (rys.4). O ile w przypadku matryc laminatów A i B zwiększenie zawartości wody powoduje wzrost τ_1 oraz $\Delta\epsilon_1$, to w matrycy polimerowej próbek typu C polaryzowalność praktycznie nie zmienia się a stała czasowa maleje. Biorąc pod uwagę prawdopodobne reakcje cząsteczek wody z istniejącymi w żywicach epoksydowych i epoksynowolakowych oraz w preparacji silanowej grupami OH^- [3,7] można przyjąć, że wzrost τ_1 oraz $\Delta\epsilon_1$ w próbkach A i B wynika z dołączania atomów wody do grup bocznych. W ten sposób, bowiem, tworzą się bardziej polarne struktury o większej masie molekularnej. Wydaje się, że takie zjawisko raczej nie ma miejsca w próbkach C, gdzie postępujący spadek stałej czasowej sugeruje ograniczanie rotacji grup bocznych np. poprzez wypełnianie przez cząsteczki wody wolnych przestrzeni czy też na drodze oddziaływania elektrostatycznego. Wiązanie wody przez grupy OH^- skutkuje zwykle utratą adhezji między żywicą a wzmocnieniem i przyspieszonym procesem delaminacji kompozytu [5,8]. Dlatego duża dynamika wzrostu polaryzowalności $\Delta\epsilon_1$ w laminacie B sugeruje, że te procesy zachodzą w nim najszybciej. Jest to dość nieoczekiwana konkluzja, gdyż laminat B posiada klasę izolacji 155°C, podczas gdy np. laminat A zaliczany jest do klasy 130°C. Również decydująca o siłach adhezji, gęstość molowa grup OH^- jest w nim większa. Tak więc należałoby oczekiwać, że odporność laminatu B na oddziaływanie wilgotnego klimatu również powinna być lepsza w stosunku do A. Jednak konkluzja o większej podatności próbek B na utratę adhezji wydaje się być zasadna, gdyż również w innych badaniach dotyczących wpływu różnych czynników starzeniowych na zachowanie się tego laminatu obserwowano szybsze procesy degradacyjne w stosunku do próbek A. Efekt ten wystąpił m.in. podczas kombinowanego, termoelektrycznego narażania [9], czy też w czasie działania mikrowyładowań niezupełnych [10].



Rys.4. Wpływ zawartości wody na stałą czasową (a) oraz polaryzowalność β -relaksacji w laminatach (b)

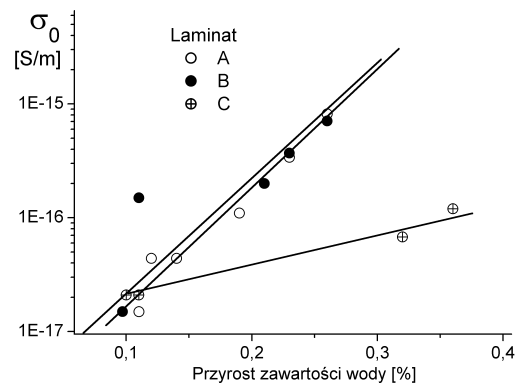
Wnikanie wody do interfazy żywica-włókno szklane i późniejsze rozpuszczanie zanieczyszczeń jonowych powoduje wzrost stałych czasowych relaksacji ładunku przestrzennego (rys.5). Dla przyrostu zawartości wody powyżej 0,2% wartości stałych τ_3 są większe od 10^4 s (próbki A, B), co sugeruje, że przy dalszym zwiększeniu ilości wody w objętości kompozytu, relaksacja hoppingowa i ładunku przestrzennego praktycznie przechodzić będzie w transport jonów na odległości makroskopowe. Może to być

np. przemieszczanie się jonów w przestrzeni inkluzji lub propagacja wzdłuż włókna szklanego. Warto przy tym nadmienić, że taki efekt notowano w mocno zawilgoconej izolacji generatorowej typu epoxy-mika-szkło, gdzie analiza rozproszenia wykazała brak relaksacji tego typu. Natomiast w to miejsce obserwowano duże przewodnictwo jonowe oraz niskoczęstotliwościowe rozproszenie według modelu uniwersalnego Jonschera o ułamkowej potęgze [11].



Rys.5. Wpływ zawartości wody na stałą czasową relaksacji (a) oraz polaryzowalność ładunku w interfacie laminatów (b)

Względnie stałe i niezależne od ilości wody stałe czasowe relaksacji τ_3 w próbkach C, przy istotnym wzroście polaryzowalności $\Delta\epsilon_3$ (rys.5) prawdopodobnie spowodowane są tym, że następuje kumulacja wody w rozdzielonych inkluzjach o utrudnionej wzajemnej migracji cząstek wody. Przypuszczenie to wzmacnia m.in. fakt znacznie mniejszego wzrostu przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego zarówno z równania H-N (rys.6) jak również, obserwowanego podczas badań, ograniczonego wpływu wilgotnego klimatu WGS na rezystywność skrośną i współczynnik strat [1].



Rys.6. Wpływ zawartości wody na wartość wyznaczonego z równania (1) stałoprądowego przewodnictwa laminatów σ_0

Wnioski

1. Analiza wykazała, że w zakresie 0,1 mHz-1 MHz w laminatach można wyróżnić trzy podstawowe przebiegi relaksacyjne: powyżej 1 kHz występuje β -relaksacja matrycy polimerowej, w pośrednim zakresie ujawnia się polaryzacja przyelektrodowa, natomiast w ultraniskich częstotliwościach relaksacji ulega ładunek przestrzenny na granicy faz.
2. We wszystkich laminatach obserwowano wyraźny wpływ zawartości wody na charakterystyki zespolonej przenikalności dielektrycznej w całym zakresie

stosowanych częstotliwości. Jednak do jakościowej oceny wpływu wody na zmiany morfologiczne kompozytów warstwowych szczególnie przydatna jest analiza parametrów β -relaksacji oraz relaksacji ładunku przestrzennego.

3. Polarne wiązanie się wody z obecnymi w łańcuchu głównym matrycy i w preparacji silanowej włókna grupami OH^- powoduje wzrost stałej czasowej i polaryzowalności β -relaksacji. Natomiast propagacja wody i tworzenie jej monowarstwy wzdłuż granicy faz żywica-włókno powoduje wzrost stałej czasowej i polaryzowalności ładunku przestrzennego.
4. Wydaje się, że na podstawie analizy powyższych zmian parametrów możliwa jest porównawcza ocena podatności kompozytowej izolacji warstwowej na delaminację i kinetykę procesów starzeniowych w czasie długotrwałego oddziaływania atmosfery o zwiększonej wilgotności.

LITERATURA

- [1] Subocz L., Subocz J., Michalski J., Michalczyk M., Balski L., Bursa J., Nawos L., Badania środowiskowe izolacyjnych materiałów warstwowych, DT 042-7473/6-2-2-06, Szczecin 1995.
- [2] Hepburn D.M., Kemp I.J., Shields A.J., Mica, *IEEE Elec. Insul. Magazine*, vol.16 No 5, (2000), pp.19-24
- [3] Królikowski W., Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające, WNT Warszawa, 1988
- [4] Kutil A., Qualification of Fiber-reinforced Insulating Materials Based on PD Analysis, *IEEE Trans.DEI*, vol.5, No4, (1998), pp.603-611.
- [5] Havriliak S.Jr., Havriliak S.J., Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials. Analysis, Interpretation, and Application to Polymers, Hanser Publishers, Munich Vienna, New York, 1997.
- [6] Seifert J.M., Stietzel U., Kärner H.C., The Aging of Composite Insulating Materials – New possibilities to detect and classify ageing phenomena with dielectric diagnosis, *Symp. on Elec. Insul.*, Virginia, USA, (1998), pp.373-377.tools”, IEEE
- [7] Śleziona J., Podstawy technologii kompozytów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [8] Schrijver C., Herden A. Kärner H., Fundamental Ageing Mechanisms of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Insulators, 10th ISH, Montreal, (1997),
- [9] Subocz J., Michalczyk M., Relaksacja dielektryczna w izolacji szkło-epoksydowej poddanej termiczno-napięciowemu starzeniu, VII Sympozjum EUI'99, Zakopane, (1999), s.451-457.
- [10] Maćkowiak A., Mościcka-Grzesiak H., Kryteria oceny zmian właściwości materiałów szkło-epoksydowych poddanych degradującemu działaniu wyładowań niezupełnych, V Sympozjum IW-2000, Poznań (2000), s.211-224.
- [11] Subocz J., Relaxation Spectroscopy in Generators Winding Insulation, *Przegląd Elektrotechniczny*, vol.LXXVII, Zeszyt specjalny, (2001), pp.314-317

Autorzy: dr Jan Subocz, Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki, ul Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin, E-mail: jansub@ps.pl; dr Marian Michalczyk, Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki, ul Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin; mgr Paweł Andruszkiewicz, Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki, ul Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin, E-mail: andrut@ps.pl