



Eugeniusz WASILENKO

em. prof. Politechniki Gdańskiej

Perspektywy wykorzystania parametrów T_d i T_g do oceny polimerów izolacyjnych

Streszczenie. Stwierdzono, że nowe parametry ułatwiają interpretację niektórych zjawisk molekularnych występujących w polimerach izolacyjnych przy długotrwałej degradacji. Przytoczono przykłady wskazujące na związki entropii konformacji i konfiguracji z wartościami tych parametrów.

Abstract. (Advantages of T_d and T_g parameters in polymer insulation assessment.) It has been proved, the new parameters, T_d (decomposition), and T_g (glass transition) would assist the interpretation of some molecular phenomena arising in polymer insulations due to their long term ageing, on the basis of the links existing between conformation entropy, and those parameters.

Słowa kluczowe: starzenie izolacji kablowej, temperatura dekompozycji T_d , temperatura zeszklenia T_g , homogenizacja polimeru, prawo kompensacji

Keywords: cable insulation ageing, temperature of decomposition T_d , glass transition temperature T_g , homogeneity of polymer, compensation law

Wstęp

Wprowadzone wcześniej (2001) przez autora temperatury krytyczne: T_d (dekompozycji) i T_g (zeszklenia) pozwoliły zweryfikować zaproponowany wówczas analityczny model degradacji elektrycznej izolacji polimerowej [1], natomiast niniejsza praca, stanowiąca kontynuację tematu, umożliwia zasadną dyskusję mechanizmów degradacji, występującej w różnych warunkach, nawet tych ekstremalnych.

Zaletą wybranych parametrów technicznych T_d i T_g , będących wielkościami intensywnymi, niezależnymi od wymiarów próbek jest to, że ich wartości można określać na podstawie wyników badań termodynamicznych, fizykochemicznych bądź termo-elektrotechnicznych, z zastrzeżeniem grubości nanometrycznych. Zgodność wyników pochodzących z obydwu źródeł może być dobrą podstawą do weryfikacji metodyki badań i symulujących je modeli, zaś niezgodność powinna być impulsem do bardziej wnikliwej analizy zastosowanych procedur i sformułowanych wniosków.

Marzeniem autora jest eliminacja czasochłonnych i kosztownych długotrwałych badań starzeniowych izolacji polimerowej urządzeń wysokich napięć, na rzecz wiarygodnych, wszechstronnych metod analitycznych. Nadzieję można pokładać w przepastnych annałach fizyki polimerów, z pokorą godną elektryka-neofity, ale przedstawiając jako autor na X Jubileuszową Sesję Sympozjum EUI'05 swój kolejny klaster w tej dziedzinie czynię to z przekonaniem, że skoro nie udało się dotąd, to musi udać się teraz.

Degradacja termiczna

Ogólny zapis przebiegu degradacji termicznej ciała stałego, na przykład polimeru o określonych właściwościach początkowych $A1$, zmieniających się pod wpływem doprowadzonej energii E , można przedstawić jako przejście do stanu stałego $A2$, o zmienionych cechach, z ubytkiem pewnej ilości substancji lotnych, o masie m :

$$(1) \quad A1(\text{stan stały}) + E(\text{termiczna}) = A2(\text{stan stały}) + m(\text{stan lotny})$$

Metoda badania zwana DTA (Differential Thermal Analysis) [2] polega na rejestracji temperatury, narastającej liniowo na próbce badanego materiału, po każdym zaplanowanym ubytku jej względnej masy, na przykład,

$d = 5\%$, 10% , 50% . Próbką, o niewielkiej masie początkowej, w granicach (5÷20) mg, odpowiednio rozdrobniona, jest poddawana ogrzewaniu z prędkością (5÷10)°C/min, w atmosferze azotu. Wyniki można przedstawić w postaci tablicy, lub korelacji $T_d = f(d)$. Przykładowo, dla izolacji kablowej z XLPE otrzymano w ciągu około 1,5 godziny wynik w postaci zależności:

$$(2) \quad T_d = 661,7 + 0,916 d \quad r = 0,888$$

Interesująca do dalszych rozważań temperatura początkowa $T_0 = 661,7$ K została potwierdzona w innych badaniach takiego samego materiału, z niewielkimi odchyłkami. Natomiast próbki poddane przed badaniami dodatkowym narażeniem degradującym, na przykład, długotrwałemu działaniu gorącej wody lub pola elektrycznego, wykazywały obniżone wartości T_d , również tej początkowej, na przykład, $T_0 = 610$ K. Dla izolacji z EPR otrzymano zbliżone wyniki. Standardowe termogramy badań pozwalają wyznaczyć również energię aktywacji reakcji.

Degradacja termo-elektryczna. Synergizm

Pole elektryczne zawsze przyspiesza proces degradacji izolacji. Powyżej wspomniano o śladach pola elektrycznego pozostawionych w próbkach przeznaczonych do badań metodą DTA, w których wykryto około 10% obniżenie temperatury progowej. Jednoczesne współdziałanie pola elektrycznego i termicznego nosi nazwę synergizmu narażeń i ma zwykle bardzo silny efekt niszczący izolację. A przecież są to normalne warunki pracy układu izolacyjnego. Starzenie izolacji (degradację w czasie) można opisać proponowanym i dyskutowanym wcześniej [1] wzorem:

$$(3) \quad t = h/kT \exp[(W - \alpha E)/kT]$$

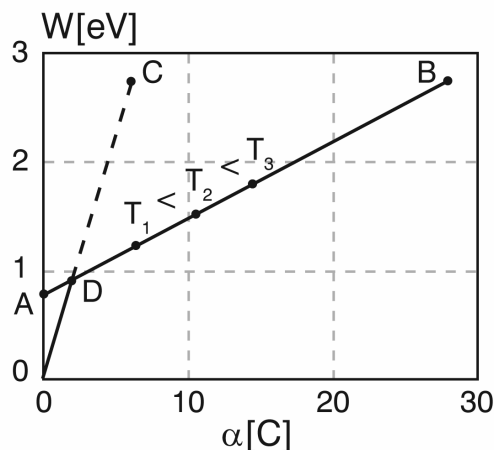
gdzie: t - czas, h - stała Plancka, k - stała Boltzmanna, W [eV] - energia aktywacji, α [C] - współczynnik entropii, E [kV/mm] - natężenie pola elektrycznego

Do aktualnych, dalszych rozważań wystarczy z wzoru (3) wyodrębnić dwumian w postaci:

$$(4) \quad W = f(\alpha)$$

zwany prawem kompensacji [3].

W układzie współrzędnych $W(\alpha)$ prawo kompensacji przedstawia zależność w postaci linii prostych, których kierunek i punkty przecięcia pozwalają wyciągnąć istotne wnioski o przebiegu degradacji materiału.



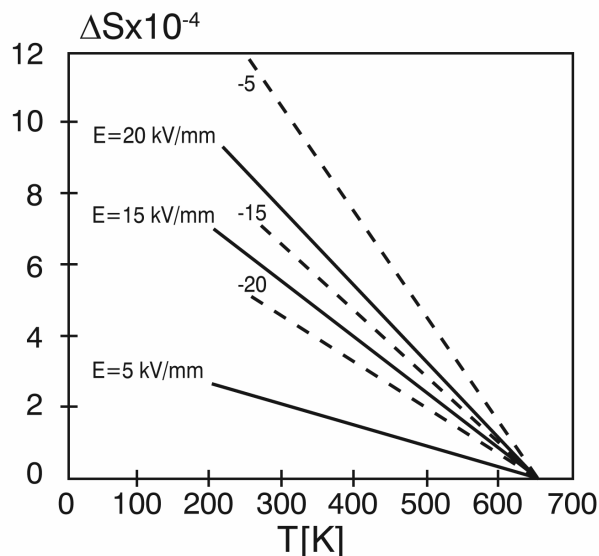
Rys. 1 Zależność $W(\alpha)$ dla izolacji XLPE wskazuje na odmienne mechanizmy degradacji elektro-termicznej w obszarze A - B ($T_g - T_d$) i O - D (temperatury kriogeniczne). $T_g = 195,1$ K, $T_d = 653$ K, $D(T = 227,1$ K)

Rysunek 1 przedstawia taki przykład otrzymany w badaniach długotrwałych starzenia modeli kabli o izolacji z XLPE, w których prostą A-B wyznaczają punkty uzyskane dla temperatur $T_1 < T_2 < T_3$ malejące w kierunku punktu A, którego współrzędne: $\alpha = 0$, $W = 0,9$ eV, wyznaczają temperaturę zeszklenia $T_g = 195,1$ K. Prosta rosnąca w górę kończy się w punkcie B, który wyznacza temperaturę dekompozycji $T_d = 653$ K. Obydwa nowe parametry są wynikiem molekularnego procesu starzenia polimeru. Warto przypomnieć, że $T_d = 653$ K jest bliskie wartości $T_0 = 661,7$ K, otrzymanej w badaniach degradacji termicznej metodą DTA. O czym świadczą zbliżone wartości obu temperatur, otrzymanych w tak różnych warunkach badań - na to nie ma pewnej odpowiedzi. Dynamiczna metoda DTA operuje indykatozem "wagowym", dość zgrubnym w porównaniu do wyładowania elektrycznego, zdolnego monitorować starzenie nawet poniżej temperatury otoczenia. Proces degradacji molekularnej zatrzymuje się dopiero przy temperaturze zeszklenia T_g , przy której ruchy molekularne zostają zamrożone, pozostawiając otwarte pytanie: co dalej z tą temperaturą, tam poniżej? Na rysunku 1 odcinek OD reprezentuje zależność $W(\alpha)$ dla obszaru temperatur kriogenicznych i został opracowany na podstawie różnych danych literaturowych, skorygowanych do warunków modelu, badanego poprzednio. Niezależnie od pochodzenia odcinek ten stanowi integralną część wykresu prawa kompensacji, wskazując na inność swojego mechanizmu przebiega. Punkt przecięcia D występuje przy $T = 227,2$ K, co wydaje się wartością dość rozsądną, ale wraz z nowopowstałą częścią odcinka OD eliminuje hołubioną dotychczas temperaturę $T_g = 195,1$ K, która staje się wielkością wirtualną. Również przecięcie prostych budzi niepokój w sprawie obowiązującego dla punktu D mechanizmu przebiega. Wydaje się słuszną świadomą zamianą kąta z wierzchołkiem D, przez łagodny fragment łuku, o długości wystarczającej na wprowadzenie przejściowego mechanizmu przebiega między molekularnym, a spinowym (?). Nie ma punktu D, jest nowy problem. Zaistniała sytuacja przypomina żywo syndrom Gibbsa i DiMarzio, sprzed prawie pół wieku [5], w którym są również rozważane dwie temperatury występujące w polimerze: T_g - określona metodą dylatacyjną i druga, T_2 , którą nazwano temperaturą przejścia drugiego rzędu, wynikającą

z eleganckiej teorii autorów. Między tymi wielkościami istnieje, dopisana później, zależność empiryczna:

$$(5) \quad T_g = T_2 + (60 \pm 10) \text{ K}$$

Więcej niezbędego optymizmu wprowadzają wykresy na rysunku 2.



Rys. 2 Zależność $\Delta S(T)$ przy różnych wartościach E dla izolacji izotropowej (—) i anizotropowej (- - -) izolacji XLPE. $T_d = 653$ K

Wbrew początkowym wątpliwościom, okazało się, że temperatura dekompozycji T_d pozostaje drugim filarem nowej filozofii badań i po elektrotermicznym usunięciu wpływu entropii konformacyjnej obnaża ukrywany dotąd prawdziwy wynik T_d , wspólny zarówno dla materiału izotropowego jak i dla anizotropowego. Zalety izotropii można odzyskać po termicznej homogenizacji izolacji kabla. Następuje wówczas korzystna rotacja krzywej życia $t = (E)_T$ w każdym przedziale temperatur roboczych T . Przy rzadko występujących dużych napięzeniach $E = 20$ kV/mm, czas życia ulega niegroźnemu skróceniu, natomiast przy napięzeniach roboczych rzędu 5 kV/mm czas życia izolacji wydłuża się prawie siedmiokrotnie, od $t = 1491$ godzin dla izolacji "as received", do $t = 10755$ godzin dla izolacji homogenizowanej, co można sprawdzić na podstawie wyników zamieszczonych w [1] Tabela 1, oraz w cytowanej tamże poważnej pozycji [10] z 1994 roku.

Wnioski

1. Każdy wynik długotrwałych prób starzeniowych izolacji polimerowej stanowi odzwierciedlenie jej morfologii, do której nie da się dotrzeć na podstawie otrzymanych wyników brutto, nawet podprawionych wyszukanyim sosem statystycznym.
2. Źródłem nowej wiedzy mogą być nowe parametry materiału określane z poziomu "atomowego" lub molekularnego, szczególnie entropia konformacji i konfiguracji polimeru. Te parametry to temperatura dekompozycji T_d i przejścia w stan zeszklenia T_g .
3. Pierwsze, skromne wyniki doświadczeń wskazują, że usunięcie anizotropii przez homogenizację termiczną izolacji kabla daje wyraźne korzyści ekonomiczne w wydłużonym czasie życia, szczególnie w zakresie napiężeń roboczych.
4. Nawet jeśli nie skorzysta się z tej oferty, to wiedza o niej może dać dużo satysfakcji.

Podziękowania

Pani prof. dr hab. inż. Barbarze Florkowskiej
- niestrudzonej organizatorce Sympozjów,
począwszy od czasów Krościenka, wyrazy wdzięczności za
skuteczne zawrócenie mnie z drogi niebytu naukowego z okazji
Jubileuszowej X. Sesji EUI'05, w Krynicy

To Professor T. J. Lewis, DSc, PhD, MSc Math, of the
University of Wales, Bangor, for his excellent paper of 2001, titled:
"Ageing - A Perspective", especially for the Introduction to that.

Mgr inż. Jarkowi Wasilence,
który z właściwym sobie zapałem dokonał translacji niniejszego
artykułu z systemu Macintosh na system PC.

LITERATURA

- [1] Wasilenko E., O krzywej życia polimerowej izolacji elektrycznej, EUI'01, VIII Sympozjum „Problemy eksploatacji układów izolacyjnych wysokiego napięcia”, Zakopane, 18-20.X. 2001, AGH, Kraków, str. 450

- [2] Toop D..J. The Contribution of Different Thermal Analysis to the Estimation of Thermal Endurance of Insulation, IEEE Trans. on El. Insul., No 1, 1972
- [3] Wasilenko E., Model degradacji izolacji polimerowej w układach wysokiego napięcia, Zeszyty Nauk. Politechniki Gdańskiej, Nr 469, Elektryka, nr 68, str. 3-121, 1991
- [4] Simoni L., Mazzanti G., Montanari G-C., Lefebre L., A General Multi-Stress Life Model for Insulation Materials with or without Evidence of Tresholds, IEEE Tr El vol. 28 ,No 3, pp. 349-364, 1993
- [5] Gibbs J.H. and DiMarzio E. A., Nature of the Glass Transition and the Glassy State, J. of Chemical Physics vol. 28, No 3, 1958, pp. 373-383
- [6] Lewis T. J. Ageing - A Prospective, IEEE El. Insul. Mag., July-August 2001, vol 17, No 4. pp 6-16.

Autor: dr hab. inż. Eugeniusz Wasilenko, em. prof. Politechniki Gdańskiej, Katedra Wysokich Napięć i Aparatów Elektrycznych, ul. Własna Strzecha 18 a, 80-952 Gdańsk