



Eugeniusz WASILENKO

em. prof. Politechniki Gdańskiej

## Dokąd zmierza krzywa życia izolacji polimerowej?

**Streszczenie.** Nowe podejście do wyrażenia różniczkowego dla ciepła właściwego  $C_p(E)$ , pozwoliło wyznaczyć naprężenie  $E$ , przy którym występuje infleksja krzywej życia izolacji w kierunku obszaru czasów mikrosekundowych.

**Abstract.** (Where the life-curve of a polymeric insulation drives up to?) A new approach to the differential expression for the heat capacity of a polymeric insulation  $C_p(E)$ , has resulted in calculation of a critical value of  $E$ , which means the beginning of inflection to the life-curve towards the microsecond region of times.

**Słowa kluczowe:** ciepło właściwe polimeru, infleksja krzywej życia, naprężenie  $E_{inf}$

**Keywords:** heat capacities of polymers, inflection of the life-curve, calculation of  $E_{inf}$

### Wstęp

W niniejszej pracy kontynuującej analizę zjawisk z obszaru degradacji napięciowo-termicznej polimerowych układów izolacyjnych proponuje się rozwiązanie nowego zagadnienia, mianowicie, określenia górnej granicy napięciowej krzywej życia izolacji.

Tytułowa „krzywa życia” izolacji polimerowej od wielu lat jest przedmiotem zainteresowań autora, począwszy od rozważań nad napięciem progowym [1] i propozycji modelu, którego wyniki badań starzeniowych pozwalają obliczyć temperaturę zeszklenia badanego polimeru  $T_G$  i jego dekompozycji  $T_D$  [2], ułatwiających obliczenie eksploatacyjnych parametrów, na przykład kabli energetycznych i interpretację niektórych procesów degradacji polimeru, oraz pozwalają wreszcie na rzetelną weryfikację każdego modelu starzenia. A wszystko to dzięki równaniu Eyringa, które ze zrozumieniem toleruje powinowactwo skromnych modeli wykładniczych [3]:

$$(1) \quad t = A \cdot \exp\left(\frac{a}{T}\right)$$

$$(2) \quad t = B \exp(-bE)$$

W ten sposób, od naprężenia progowego, poprzez naprężenie robocze dochodzi do końcowej, prostoliniowej części krzywej życia, której istnienie często jest dyskretnie pomijane, czasem jest przedłużane kilkoma kreskami do granicy rysunku, natomiast niezmiernie rzadko kończy się ozdobną kropką oznaczającą granicę stosowania danego modelu.

Celem niniejszej pracy jest sprawdzenie, czy i w jakich warunkach ciepło właściwe polimeru zastosowanego w układzie izolacyjnym może być przydatne do określenia dalszej drogi krzywej życia izolacji.

### Ciepło właściwe polimeru stałego

Rozważania niniejszego rozdziału dotyczą prostego, homogenicznego systemu polimeru stałego, którego wymienione powyżej ciepło właściwe  $C_p$  jest funkcją temperatury  $T$ , ciśnienia  $p$ , objętości molowej  $N$  (wagowej)  $C_p = f(T, p, N)$ , a praktycznie definiuje się ilością ciepła, które doprowadzone do systemu podniesie jego temperaturę o jeden stopień ( $^{\circ}\text{C}$ ). Wprowadzając entalpię  $H(T, p, N)$  otrzymuje się dla  $C_p$  wyrażenie różniczkowe [4]:

$$(3) \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \cong (\Delta H / \Delta T)_{p,N}$$

Jednostką ciepła właściwego, molowego jest [J/mol·T] lub wymiennie: [J/g·T]

Ciepło właściwe polimeru stałego wyznacza się wygodnie metodami kalorymetrycznymi, w szerokim zakresie temperatur, przy gramowych naważkach próbki [5]. Znając strukturę polimeru stałego można przejść do jednostek molowych. Wymóg warunku homogeniczności polimeru okazał się decydującym już dawniej, przy interpretacji wyników badań starzeniowych kabli o izolacji polietylenowej [2, 3, 4]. Problem znany autorowi, a jednak nowy, w nowych warunkach.

Po próbie starzeniowej można wyliczyć entalpię z czasu  $t$  do przebicia izolacji pod wpływem naprężenia elektrycznego  $E$  [kV/mm], w postaci wzoru:

$$(4) \quad H = [\ln t - \ln(h/kT)] \cdot kT$$

gdzie:  $h$  – stała Plancka,  $k$  – stała Boltzmanna; jednostką entalpii będzie w tym wypadku [eV].

Wyniki wielopoziomowego starzenia termoelektrycznego wskazują, że ciepło właściwe badanego polimeru zależy tylko od pola elektrycznego ( $E$ ), co pozwala uzyskać zależność w postaci dwumianu:

$$(5) \quad C_p = C_{po} - \kappa_1 E$$

Z wzoru (5) można otrzymać dwie interesujące wielkości:

$$(6) \quad C_p = C_{po} \quad \text{dla } E = 0$$

i

$$(7) \quad E_{inf} = \frac{C_{po}}{\kappa_1} \quad \text{dla } C_p = 0$$

Naprężenie infleksji (pochylenia)  $E_{inf}$  jest nowym parametrem poszukiwanym przez autora w dotychczasowej krzywej życia izolacji polimerowej, którą można zastąpić inną, nową krzywą, w postaci:

$$(8) \quad \ln t = \kappa_2 + \kappa_1 \cdot C_p$$

## Przykłady zastosowania wzorów

Tabela 1. Wyniki degradacji termoelektrycznej w ujęciu  $C_p=f(E)$ , izolacji XLPE niehomogenizowanej [2]

T [K]	$C_p(E)$ [eV]	$E_{inj}$ [kV/mm]
293	$3,7012 \cdot 10^{-3} + 1,9064 \cdot 10^{-4} E$	-19,4
333	$9,1966 \cdot 10^{-3} - 4,2687 \cdot 10^{-4} E$	21,5
363	$-4,2230 \cdot 10^{-3} + 5,9986 \cdot 10^{-4} E$	7,0

Tabela 2. Wyniki degradacji termoelektrycznej w ujęciu  $C_p=f(E)$ , izolacji XLPE homogenizowanej [2]

T [K]	$C_p(E)$ [eV]	$E_{inj}$ [kV/mm]
293	$4,2663 \cdot 10^{-3} - 5,4627 \cdot 10^{-5} E$	78,1
333	$4,2795 \cdot 10^{-3} - 5,6643 \cdot 10^{-5} E$	75,5
363	$4,2972 \cdot 10^{-3} - 5,9334 \cdot 10^{-5} E$	72,4

Tabela 3. Krzywa życia w ujęciu  $\ln t = f(C_p)$  dla minikabli z izolacją homogenizowaną wg równania (8)  $\ln t = 1,9145 + 3880,7 \cdot C_p$

E [kV/mm]	$C_p(E)$ [eV]	T [s]
0	$4,2118 \cdot 10^{-3}$	$\infty$
8	$3,7067 \cdot 10^{-3}$	$1,2000 \cdot 10^7$
14	$3,3328 \cdot 10^{-3}$	$2,7593 \cdot 10^6$
30	$2,3179 \cdot 10^{-3}$	$5,4698 \cdot 10^4$
50	$1,0553 \cdot 10^{-3}$	$1,0553 \cdot 10^3$
66,72	0	6,7808
70	$-2,0730 \cdot 10^{-4}$	1,1100
80	$-8,3860 \cdot 10^{-4}$	0,2620
100	$-2,1012 \cdot 10^{-3}$	$1,9506 \cdot 10^{-3}$
110	$-2,7325 \cdot 10^{-3}$	$1,6830 \cdot 10^{-4}$
120	$-3,3638 \cdot 10^{-3}$	$1,4527 \cdot 10^{-5}$
130	$-3,9951 \cdot 10^{-3}$	$1,2535 \cdot 10^{-6}$

## Podsumowanie

Mimo początkowych różnych wątpliwości, określone według powyższej procedury ciepło właściwe  $C_p$  polimeru okazało się być skutecznym indykatorem wykrywającym różne skazy wewnątrz polimeru i być może umożliwi ich interpretację fizyczną. Bo ciepło właściwe posiada duży potencjał w tym kierunku [4, 5]. Przykładem może służyć nowa krzywa życia (8).

## LITERATURA

- [1] Wasilenko E., Ocena wartości napięcia progowego polimerowej izolacji kablowej na podstawie badań symulowanego kanału przebicia, EU'97 Sympozjum „Problemy eksploatacji układów izolacyjnych wysokiego napięcia”, Zakopane, 23-25.X.1997, AGH, Kraków, str. 450
- [2] Wasilenko E., O krzywej życia polimerowej izolacji elektrycznej. EU'01 – VIII Sympozjum „Problemy eksploatacji układów izolacyjnych wysokiego napięcia”. Zakopane, 18-20.X.2001, AGH, Kraków, str. 445
- [3] Wasilenko E.: Perspektywy wykorzystania parametrów  $T_G$  i  $T_p$  do oceny polimerów izolacyjnych. EU'05 – X Sympozjum „Problemy eksploatacji układów izolacyjnych wysokiego napięcia”, Krynica, 27-30.2005, AGH, Kraków, str. 291
- [4] Wunderlich B., Baur G.: Heat capacities of linear high polymers. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York – 1970, Wyd. rosyjskie „Mir”, Moskwa 1972
- [5] Krevelen van D. W., Hoftyzer P.J.: Properties of polymers. Elsevier Sc. Publishing Company – Amsterdam-Oxford-New York, 1976, pp 81-89

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