

KINETICKÁ ANALÝZA VYTVRZOVACÍHO REŽIMU SKLOSLÍDOVÝCH PÁSEK

KINETIC ANALYSIS OF MICA TAPE CURING PROCESS

R. Polanský

*Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni
Univerzitní 26, 306 14 Plzeň, tel.: +420 377 634 517, e-mail: rpolansk@ket.zcu.cz*

Abstrakt Zodpovědně nastavený vytvrzovací režim izolačních materiálů reaktoplastického charakteru má klíčový význam pro zajištění vysoké kvality a spolehlivosti elektrických strojů. V praxi existuje více možností jak určit parametry tohoto režimu (teplotu a čas vytvrzení), nicméně postupy, kterým je věnováno nejvíce pozornosti jsou založeny na tzv. kinetické analýze. Náplní článku je porovnání výsledků vybraných metod kinetické analýzy s výsledky měření tzv. zbytkové entalpie. Pro účely této studie byly vybrány dvě skloslídové pásky, které obsahují skleněnou tkaninu, slídu a epoxidové pojivo. Porovnávané pásky mají stejné složení, ale navzájem se odlišují druhem použitého tvrdidla. Měření byla provedena na simultánní termické analýze (STA). Dosažené výsledky dobře poukazují na výhody a nevýhody jednotlivých metod.

Abstract Curing program of thermoset insulating materials and its responsible setting has the key importance for assurance of high quality and reliability of electrical devices. It is possible to determine parameters of this program (temperature and time of curing) by several ways in practise. There is mostly focused on methods based on kinetic analysis. The result comparison of selected methods of kinetic analysis and residual enthalpy measurement is the main aim of the paper. Two insulating tapes were chosen for the purpose of this study. These tapes correspond in their composition (glass fabric, mica and epoxy binder), but they differ in curing agent type. Simultaneous thermal analysis (STA) was used during the measurements. Monitored results demonstrate the advantages and disadvantages of particular methods.

1. ÚVOD

Optimalizace vytvrzovacího režimu kompozitních izolačních systémů je problémem, který musí řešit každý výrobce elektrických zařízení. Samotný vytvrzovací proces probíhá v pojivu, které je z hlediska provozu nejcitlivější částí izolačního materiálu. Klíčová je optimalizace času a teploty vytvrzovacího režimu.

Článek popisuje výsledky podrobné studie vytvrzovacího režimu, která byla provedena u dvou kompozitních izolačních materiálů. Oba kompozity obsahují skleněnou tkaninu, rekonstruovanou slídu, epoxidové pojivo a navzájem se liší použitým tvrdidlem.

Vytvrzovací proces byl zkoumán třemi metodami, které jsou založeny na kinetické analýze. Výsledky těchto metod byly následně ověřeny metodou měření zbytkové entalpie.

2. METODY PRO STANOVENÍ STUPNĚ KONVERZE

V praxi existuje více možností, jak určovat stupeň vytvrzení (stupeň konverze) epoxidového pojiva. Postupy, kterým je věnováno nejvíce pozornosti, jsou založeny na tzv. *kinetické analýze*. Tato analýza vychází z několika hlavních matematických modelů, které pracují více či méně na základě Arrheniova zákona. Tyto metody jsou velmi často součástí softwarových balíčků, které jsou dodávány výrobcí aparatur pro termickou analýzu.

Jako převládající lze jmenovat tyto modely [1]:

- *kinetická analýza teplotní stability* – analýza vytvrzovacího procesu při neizotermním nárůstu teploty,
- *izotermická kinetická analýza* – analýza vytvrzovacího procesu při izotermní teplotě v průběhu času,
- *kinetická analýza podle Borchardta a Danielse* – analýza vytvrzovacího procesu při neizotermním nárůstu teploty [2].

Všechny zmíněné postupy používají pro získání vstupních hodnot (důležitých pro výpočet) termické analýzy. Nejčastěji je využívána diferenční skanovací kalorimetrie (DSC).

Při bližším studiu těchto matematických modelů zjistíme, že každý má své výhody a nevýhody a ne vždy je vhodný na vše. V praxi je tedy nejprve nutné provést rozsáhlou studii jejich aplikovatelnosti pro každý konkrétní materiál [1].

Výhodami a nevýhodami těchto metod a jejich vhodností pro různé materiály se zabývá mnoho odborných článků, např. **Holubová a kol.** se v článku [3] zabývá srovnáním izotermické metody s metodou neizotermickou (kinetická analýza teplotní stability) pro popis krystalizace selenia. Autoři dochází k závěru, že neizotermická metoda je v porovnání s izotermickou rychlejší, avšak méně přesná.

Srovnáním metody dle Borchardta a Danielse (B&D metoda) s kinetickou analýzou teplotní stability pro fenol-formaldehydové pryskyřice se zabýval **Alonso a kol.** [4]. Z jejich výsledků

vyplývá, že metoda dle Borchardta a Danielse je ještě rychlejší než kinetická analýza teplotní stability, ale také méně přesná. Podobnými problémy se zabývají i další články, např. [5, 6].

Ze závěrů, které uvedli výše citovaní autoři, plyne, že B&D metoda by měla být vhodná např. pro rychlé a přibližné stanovení velikosti aktivační energie vytvrzovacího režimu. Naopak izotermická kinetická analýza poskytuje obecně nejpřesnější výsledky, ale je také nejvíce časově náročná. Neizotermická analýza by měla být svou rychlostí a přesností mezi výše jmenovanými.

Nabízí se možnost aplikovat tyto analýzy také v oblasti optimalizace vytvrzovacího režimu kompozitních materiálů, které se používají ve vysokonapěťové izolační technice.

V tomto konkrétním případě může být nevýhodou těchto matematických modelů fakt, že samotné vytvrzování probíhá přímo v aparatuře DSC, tedy na velmi malých vzorcích (cca 5 mg). Tyto vzorky sice dovedou rychle absorbovat teplo, ale svým tvarem, uspořádáním a hmotností příliš neodpovídají skutečnosti. Vzorky jsou navíc vytvrzovány bez použití jakékoli přítlačné síly, tedy opět v rozporu se skutečností.

Kromě kinetické analýzy existuje i další možnost, jak určit u skloslídových pásek stupeň konverze epoxidového pojiva. Touto možností je měření úrovně tzv. *zbytkové entalpie*, která vypovídá o stupni vytvrzení. Výhodou tohoto přístupu je, že se zbytková entalpie může měřit přímo na vzorcích, předem připravených tak, aby co nejlépe odpovídaly skutečnosti. Připravené vzorky se nejprve částečně vytvrdí (např. v laboratorní sušce) při různých teplotách a časech a za předepsaného tlaku. Vzorek pro termickou analýzu je z nich připraven teprve v následujícím kroku. V porovnání s kinetickou analýzou se jedná o metodu časově náročnější (vyžaduje přípravu mnoha vzorků s různou úrovní vytvrzení), která ale s největší pravděpodobností více odpovídá skutečnosti. Podrobnější informace o této metodě lze nalézt např. v [7, 8].

S ohledem na výše uvedená fakta byla právě metoda měření zbytkové entalpie použita pro ověření výsledků získaných z jednotlivých kinetických modelů.

3. PODMÍNKY EXPERIMENTU

3.1 Materiál a příprava vzorků

Jak bylo řečeno v úvodu, analyzovány byly dva typy běžně dostupných kompozitních izolačních materiálů (izolačních pásek). Tyto pásy jsou složeny ze skleněné tkaniny, rekonstruované slídy, epoxidového pojiva a jsou široce používány pro výrobu hlavního izolačního systému el. strojů. Obě pásy měly stejné složení, ale lišily se typem použitého tvrdidla.

Pro kinetickou analýzu byly vzorky připraveny vyseknutím z pásek v nevytvrzeném stavu a samotné vytvrzení probíhalo v průběhu DSC analýzy.

Pro měření zbytkové entalpie byly připraveny vzorky v souladu s faktickým použitím těchto izolačních pásek. Nejprve byly na sebe kladeny jednotlivé pásy s polovičním překrytím, tímto způsobem vznikly vzorky obdélníkového tvaru o rozměru cca 155×110 mm. Následoval proces samotného vytvrzení, k němuž posloužil tříelektroodový systém Tettex 2914 YY s vyhřívanými elektrodami. Tímto způsobem bylo možno v průběhu vytvrzování působit předepsanou teplotou po zvolený čas a hlavně také předepsaným stlačením vzorku (na rozdíl od vytvrzování v aparatuře DSC). Na takto připravených vzorcích byla následně provedena DSC analýza, která poskytla přesné údaje o jejich aktuálním stupni vytvrzení.

3.2 Simultánní termická analýza

Simultánní termická analýza umožňuje současné měření diferenční termickou analýzou, diferenční skanovací kalorimetrií a termogravimetrií v průběhu jednoho ohřevu vzorku.

Všechna měření byla provedena na aparatuře TA Instruments SDT Q600. Z důvodu rychlého přestupu tepla byly použity hliníkové kelímky a velmi malé vzorky (cca 3,5 mg), které byly připraveny vyseknutím z dodaných pásek.

V případě kinetické analýzy teplotní stability byly vzorky ohřívány rychlostí 5, 10, 15 a 20 °C/min od teploty okolí až do teploty 400 °C. Pro izotermní kinetickou analýzu byly zvoleny teploty 120, 130, 140, 150 a 160 °C.

Analýzy probíhaly v aktivní atmosféře proudícího vzduchu (100 ml/min). Pro teplotní kalibraci a kalibraci tepelného toku byly použity safír a zinek.

4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

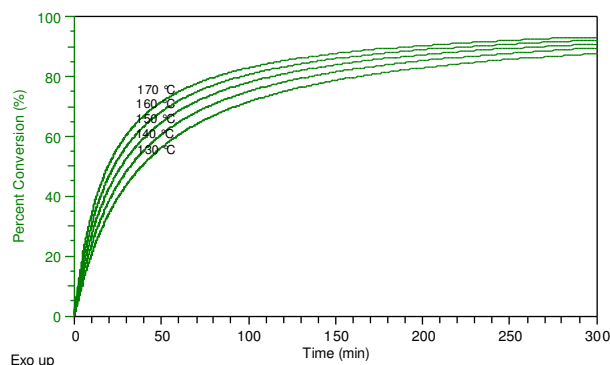
4.1 Kinetická analýza dle Borchardta a Danielse

Metoda Borchardta a Danielse počítá kinetické parametry (řád reakce, reakční teplo, aktivační energii a předexponenciální faktor) z dat, která jsou získána pouze jedním neizotermním ohřevem vzorku. Tato metoda předpokládá, že ve vzorku probíhá jednoduchá reakce n-tého řádu.

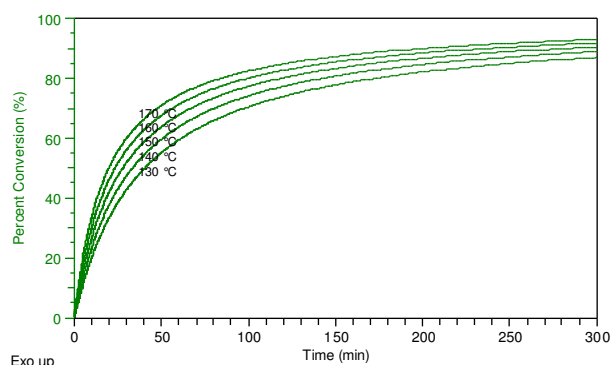
Pro vyhodnocení byla použita DSC data z aparatury SDT Q600 naměřená při rychlosti ohřevu 5°C/min. DSC křivky byly zpracovány dle postupu v souladu s normou ASTM E 2041 „*Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using the Borchardt and Daniels Method*“ [9].

Výsledky kinetické analýzy dle Borchardta a Danielse pro obě izolační pásy shrnují grafy na obrázcích 1 a 2. Grafy zobrazují závislost předpokládaného vývoje stupně vytvrzení

epoxidového pojiva na vytvrzovacím čase. Jako příklad byly vyneseny křivky, které odpovídají vytvrzovacím teplotám od 130 do 170 °C. Je zřejmé, že čím vyšší vytvrzovací teplotu zvolíme, tím kratší čas bude k vytvrzení pojiva třeba.



Obr. 1. Závislost procenta vytvrzení na čase vytvrzení (metoda dle Borcharhta a Danielse) – páska č. 1
Fig. 1. Percent conversion vs. curing time (B&D method) – tape no. 1



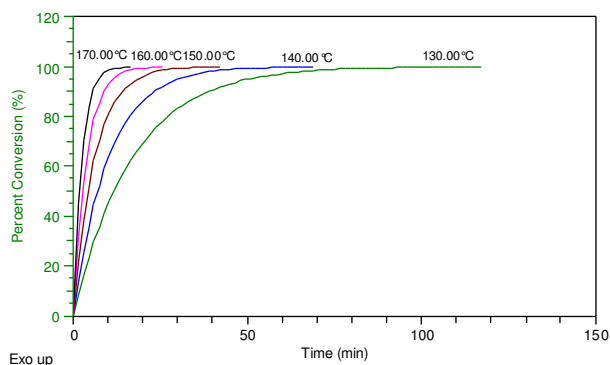
Obr. 2. Závislost procenta vytvrzení na čase vytvrzení (metoda dle Borcharhta a Danielse) – páska č. 2
Fig. 2. Percent conversion vs. curing time (B&D method) – tape no. 2

Oba grafy poukazují na pozvolnou vytvrzovací reakci, která ani po 300 minutách vytvrzování nedosahuje 100 % konverze. Mezi páskou č. 1 a 2 není z těchto výsledků zřejmý žádný rozdíl.

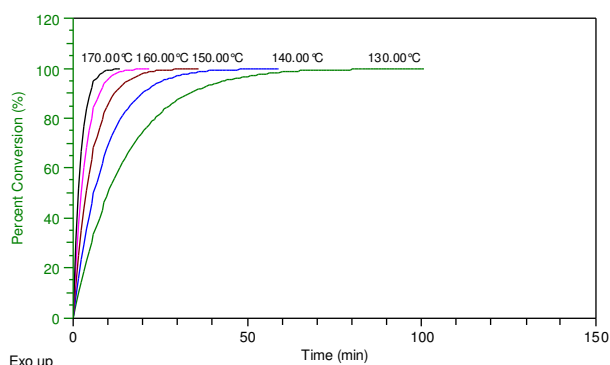
4.2 Kinetická analýza teplotní stability

Kinetická analýza teplotní stability je založena na zpracování DSC dat získaných při dynamickém ohřevu vzorku s použitím různých rychlostí ohřevu. Aby tato metoda měla smysl, je třeba vzorek ohřívat alespoň třemi rychlostmi. Pro účely této studie byly zvoleny rychlosti: 5, 10, 15 a 20 °C/min.

Naměřené DSC křivky byly vyhodnoceny v souladu s normou ASTM E 698, "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials" [10]. Předpokládaný vývoj stupně vytvrzení vypočítaný touto metodou pro obě izolační pásy je zobrazen na obr. 3 a 4.



Obr. 3. Závislost procenta vytvrzení na čase vytvrzení (kinetická analýza teplotní stability) – páska č. 1
Fig. 3. Percent conversion vs. curing time (thermal stability kinetics analysis) – tape no. 1



Obr. 4. Závislost procenta vytvrzení na čase vytvrzení (kinetická analýza teplotní stability) – páska č. 2
Fig. 4. Percent conversion vs. curing time (thermal stability kinetics analysis) – tape no. 2

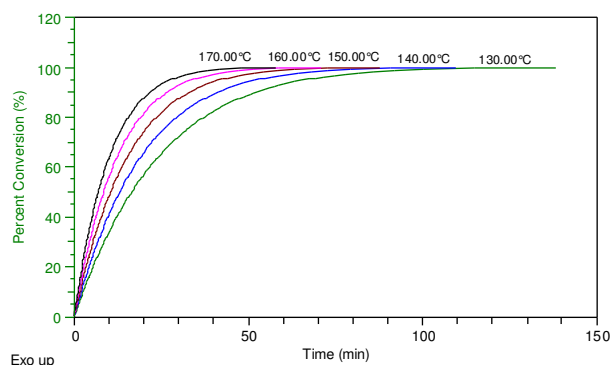
Jak je z výsledků kinetické analýzy teplotní stability zřejmé, predikovaný vývoj stupně vytvrzení je značně odlišný od výsledků metody B&D. Jednotlivé průběhy ukazují na mírný rozdíl mezi oběma páskami. Pokud obrázky 3 a 4 srovnáme, vidíme, že páska č. 2 má o něco málo rychlejší vytvrzovací reakci. Tato domněnka je podložena i přesnými údaji o stupni vytvrzení v tab. 1.

4.3 Izotermická kinetická analýza

Izotermická kinetická analýza pracuje s daty získanými při ohřevu vzorku různými izotermními teplotami. Pro účely tohoto měření bylo zvoleno celkem 5 teplot: 120, 130, 140, 150 a 160 °C. Dle ostatních autorů patří izotermická analýza k nejpřesnější a také nejpomalejší. Jednou z výhod oproti jiným kinetickým analýzám je, že díky ní lze v některých případech separovat i vícenásobné chemické reakce. Tato metoda tedy může pracovat jak s jednoduchými reakcemi n-tého řádu, tak s reakcemi autokatalytickými. Z důvodu srovnání výsledků s předchozími metodami byla však uvažována pouze jednoduchá reakce n-tého řádu. Obrázky 5 a 6 zobrazují výsledky této analýzy.

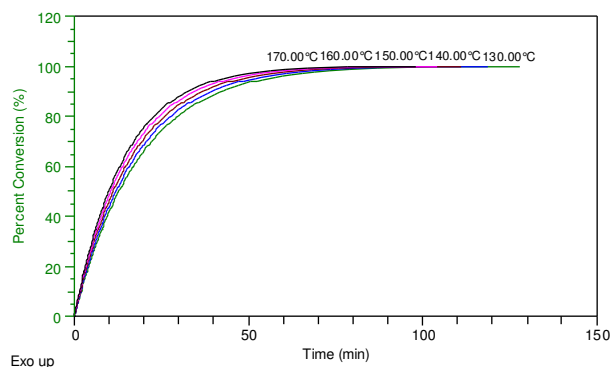
Tab.1. Srovnání reálné a predikované úrovně vytvrzení
 Tab. 1. Comparison of actual & predicted cure levels

Čas vytvrzení /min	Vytvrzovací teplota /°C	Páska č. 1				Páska č. 2			
		Reálná úroveň vytvrzení /%	Úroveň vytvrzení predikovaná kinetickou analýzou /%			Reálná úroveň vytvrzení /%	Úroveň vytvrzení predikovaná kinetickou analýzou /%		
			B&D	Kin. analýza teplotní stability	Izotermická kinetická analýza		B&D	Kin. analýza teplotní stability	Izotermická kinetická analýza
10	130	59,4	21,0	44,5	34,7	51,9	20,4	49,8	43,6
	140	53,7	24,2	62,7	41,8	48,5	23,6	68,7	46,4
	150	57,1	27,6	80,1	49,3	67,4	27,0	85,3	49,1
	160	73,2	31,1	92,4	57,1	77,5	30,6	95,4	51,7
	170	79,0	34,5	98,2	64,8	82,1	34,2	99,2	54,3
30	130	52,6	43,9	82,9	73,1	58,5	42,9	87,3	83,1
	140	64,8	48,4	94,8	81,4	69,0	47,5	96,9	85,6
	150	68,5	52,7	99,2	88,2	72,8	52,0	99,7	87,8
	160	74,7	56,8	100,0	93,3	84,0	56,2	100,0	89,7
	170	77,9	60,6	100,0	96,6	80,2	60,1	100,0	91,4
60	130	59,2	60,6	97,1	93,6	70,3	59,5	98,4	97,6
	140	71,7	64,8	99,7	97,2	78,9	63,8	99,9	98,3
	150	76,5	68,5	100,0	99,0	79,3	67,8	100,0	98,8
	160	77,9	71,9	100,0	99,6	81,4	71,3	100,0	99,2
	170	75,6	74,9	100,0	100,0	81,9	74,4	100,0	99,5
200	130	68,6	82,9	100,0	100,0	82,6	82,1	100,0	100,0
	140	76,7	85,3	100,0	100,0	82,0	84,6	100,0	100,0
	150	83,5	87,2	100,0	100,0	83,2	86,7	100,0	100,0
	160	76,2	88,9	100,0	100,0	82,1	88,5	100,0	100,0
	170	76,4	90,3	100,0	100,0	87,6	89,9	100,0	100,0



Obr. 5. Závislost procenta vytvrzení na čase vytvrzení (izotermická kinetická analýza) – páska č. 1

Fig. 5. Percent conversion vs. curing time (isothermal kinetics analysis) – tape no. 1



Obr. 6. Závislost procenta vytvrzení na čase vytvrzení (izotermická kinetická analýza) – páska č. 2

Fig. 6. Percent conversion vs. curing time (isothermal kinetics analysis) – tape no. 2

Vývoj vytvrzovacích reakcí u obou pásek předvídaný touto metodou je pozvolnější než v případě předchozí analýzy, ale znatelně rychlejší v porovnání s metodou B&D. Analýza také citlivě

zaznamenala rozdílný typ tvrdidla v jednotlivých páskách. Z tab. 1, která sumarizuje naměřená data, je zřejmé, že pro vytvrzovací teploty 130 a 140 °C je vytvrzovací proces rychlejší u pásy č. 2 a pro teploty 150 – 170 naopak u pásy č. 1.

5. ZÁVĚR

Pokud srovnáme výsledky jednotlivých kinetických analýz s reálným stupněm vytvrzení zjištěným metodou měření zbytkové entalpie (tab. 1) vidíme, že se značně liší. Metoda B&D jako jediná správně předpovídá, že stupeň vytvrzení nedosáhne 100 % ani při nejvyšší vytvrzovací teplotě a nejdelším vytvrzovacím čase. Bohužel není citlivá na rozdílné tvrdidlo, kterým se izolační pásy lišily. Dle hodnot stupně vytvrzení, zjištěných přesným měřením na reálných vzorcích připravených v souladu s faktickým použitím, lze předpokládat, že páska č. 2 je schopna dosáhnout lepších vlastností v kratším čase. K tomuto závěru došla pouze kinetická analýza teplotní stability. Výsledky izotermické kinetické analýzy lze s ohledem na jejich přesnost zařadit mezi zbývající dvě metody. Z prezentovaných výsledků je tedy zřejmé, že nasazení kinetických analýz v oblasti elektrotechnologie není jednoduchým problémem. Každá z použitých technik má své výhody i nevýhody a je tedy nutné vždy nalézt určitý kompromis mezi přesností a časovou náročností měření.

V případě, že výrobce nevěnuje vytvrzovacímu procesu patřičnou pozornost, může se bohužel stát, že se díky nekvalitně provedenému izolačnímu systému velmi rychle zkracuje provozní životnost stroje. Tento trend může být navíc zdůrazněn u strojů pracujících v extrémních provozních

podmínkách (např. pulzně napájené stroje [11, 12]) jejichž elektroizolačních systémy vyžadují zcela specifický přístup.

Poděkování

Práce vznikla v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 - Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice.

LITERATURA

- [1] A. A. Goodwin and T. J. Lever, „A comparison of commercially available DSC kinetic methods in evaluating bismaleimide resins“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 40, no. 2, pp. 747 – 755, June, 1993.
- [2] H. J. Borchardt, F. Daniels, „*Journal Amer. Chem. Soc.*“, vol. 79, pp. 41-46 (1957).
- [3] J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková, A. Černá, „Crystallization of supercooled liquid of selenium: The comparison of kinetic analysis of both isothermal and non-isothermal DSC data“ *Materials Letters* 60 (2006) pp. 2429–2432.
- [4] M.V. Alonso, M. Oliet, J.M. Pérez, F. Rodríguez, J. Echeverría, „Determination of curing kinetic parameters of lignin–phenol–formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods“ *Thermochimica Acta* 419 (2004) pp. 161–167.
- [5] Gang Sun, Hongguang Sun, Yu Liu, Binyuan Zhao, Na Zhu, Keao Hu, „Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system“ *Polymer* 48 (2007) pp. 330-337.
- [6] N. Sbirrazzuoli, A. Mititelu-Mija, L. Vincent, C. Alzina, „Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures“ *Thermochimica Acta* 447 (2006) pp. 167–177.
- [7] Mentlík, V., Polanský, R., Pihera, J. *Optimization of curing process during the manufacturing of three-component insulating systems*. In *Maszyny Elektryczne*. 2007, roč. 2007, č. 77, s. 39-42, ISSN 0239-3646.
- [8] Mentlík, V., Polanský, R., Pihera, J. *Sledování stupně vytvrzení při výrobě skloslídových izolačních systémů*. In *Diagnostika '07*. Plzeň : ZČU, 2007. s. 264-267. ISBN 978-80-7043-557-1.
- [9] ASTM E 2041 „Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method“.
- [10] ASTM E 698, „Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials“.
- [11] Grzybowski, S., Trnka, P., Fulper, J. *Aging of High Voltage Cables by Switching Impulse*, In *Electric Ship Technologies Symposium, 2007, ESTS '07, IEEE, Arlington, VA, 2007*. s.165-168, ISBN 1-4244-0947-0.
- [12] Mentlík, V., Pihera, J., Trnka, P., Tábořík, O. *The influence of pulse stress on main-wall insulation of electrical rotating machines*. In *Maszyny Elektryczne*. 2007, roč.2007, č.77, s.43-46, ISSN 0239-3646.