

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI
INSTYTUT ELEKTROENERGETYKI



Rozprawa doktorska

**Wpływ warunków starzenia estru naturalnego na jego właściwości
w aspekcie wydłużenia czasu eksploatacji
układu izolacyjnego transformatora energetycznego**

mgr inż. Dominika Szczśniak

Promotor: dr hab. inż. Piotr Przybyłek, prof. PP

Poznań, 2025

Spis treści

Streszczenie	5
Abstract.....	6
1. Wprowadzenie	7
2. Układ izolacyjny transformatora	9
2.1. Budowa układu izolacyjnego transformatora	9
2.2. Materiały celulozowe.....	13
2.3. Ester naturalny.....	18
2.3.1. Wstęp.....	18
2.3.2. Produkcja estru naturalnego.....	18
2.3.3. Struktura chemiczna estru naturalnego	21
2.3.4. Właściwości estru naturalnego – wartości kryterialne	22
2.3.5. Właściwości estru naturalnego na tle wybranych cieczy elektroizolacyjnych	25
3. Problematyka starzenia estru naturalnego i materiałów celulozowych	33
3.1. Procesy starzenia estru naturalnego	33
3.2. Procesy starzenia izolacji papierowej.....	36
3.3. Starzenie izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym na tle innych cieczy ..	38
4. Metody poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego	40
4.1. Genetyczna modyfikacja nasion roślin oleistych	40
4.2. Mieszaniny cieczy elektroizolacyjnych	40
4.3. Dodatki antyoksydacyjne	41
4.4. Nanomodyfikacja	43
5. Fuleren jako nanomodyfikator cieczy elektroizolacyjnych	46
5.1. Budowa i właściwości fulerenu.....	46
5.2. Zastosowanie fulerenu jako nanomodyfikatora cieczy elektroizolacyjnych – przegląd literatury	50
6. Hipotezy badawcze.....	55
7. Metody i aparatura do badań właściwości cieczy elektroizolacyjnych i papieru celulozowego.....	56
8. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na właściwości estru naturalnego	67
8.1. Starzenie hydrolityczne	67
8.1.1. Cel i zakres prac.....	67
8.1.2. Warunki starzenia hydrolitycznego.....	67
8.1.3. Wyniki badań właściwości estru naturalnego po starzeniu hydrolitycznym	68

8.1.4. Dyskusja wyników – wnioski	73
8.2. Starzenie oksydacyjne	75
8.2.1. Cel i zakres prac	75
8.2.2. Warunki starzenia oksydacyjnego	75
8.2.3. Wyniki badań właściwości estru naturalnego po starzeniu oksydacyjnym	75
8.2.4. Dyskusja wyników – wnioski	76
8.3. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na strukturę chemiczną estru naturalnego	77
8.3.1. Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych	77
8.3.2. Wyniki pomiarów zawartości kwasów tłuszczowych	80
8.3.3. Dyskusja wyników – wnioski	81
8.4. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na rozpuszczalność wody w estrze naturalnym i krzywe równowagi zawilgocenia w układzie papier-ester	82
8.4.1. Cel i zakres prac	82
8.4.2. Wyniki badań	83
8.4.3. Wpływ zmiany rozpuszczalności wody w estrze po starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym na krzywe równowagi zawilgocenia w układzie papier – ester ...	85
8.4.4. Dyskusja wyników – wnioski	89
9. Porównanie procesu starzenia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym lub estrem naturalnym	91
9.1. Cel i zakres prac	91
9.2. Przygotowanie próbek do badań – warunki starzenia	91
9.3. Wyniki badań	92
9.3.1. Starzenie układów suchych złożonych z papieru celulozowego zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym	92
9.3.2. Starzenie układów zawilgoconych złożonych z papieru celulozowego zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym	94
9.4. Analiza porównawcza czasu życia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym i estrem naturalnym	96
10. Nanomodyfikacja estru naturalnego przy użyciu fulerenu C₆₀ w celu poprawy jego stabilności oksydacyjnej	99
10.1. Cel i zakres badań	99
10.2. Analiza możliwości rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu C ₆₀ w estrze naturalnym ...	99
10.2.1. Cel i zakres badań	99
10.2.2. Warunki badań	100
10.2.3. Wyniki badań i wnioski	100

10.3. Wpływ stężenia fulerenu C ₆₀ w estrze naturalnym na spowolnienie procesu jego starzenia	102
10.3.1. Cel i zakres badań	102
10.3.2. Warunki badań	102
10.3.3. Wyniki badań	103
10.3.4. Wnioski	105
10.4. Wpływ wybranego stężenia fulerenu C ₆₀ na właściwości estru naturalnego	106
10.4.1. Cel i zakres badań	106
10.4.2. Wyniki badań	106
10.4.3. Wnioski i dyskusja wyników	107
11. Podsumowanie	108
Literatura	111

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska została podzielona na złożoną z 5 rozdziałów część teoretyczną oraz część eksperymentalną, składającą się z 6 kolejnych rozdziałów. Celem pracy jest omówienie wpływu warunków starzenia estru naturalnego na jego właściwości w kontekście możliwości wydłużenia czasu życia układu izolacyjnego transformatora energetycznego.

W części teoretycznej opisano budowę układu izolacyjnego transformatora energetycznego (rozdział 2), właściwości estrów naturalnych na tle innych cieczy elektroizolacyjnych (rozdział 2) oraz procesy starzenia tej cieczy i izolacji celulozowej (rozdział 3). Ponadto przedstawiono metody poprawy stabilności oksydacyjnej estrów naturalnych (rozdział 4) oraz szczegółową charakterystykę nanocząsteczki fulerenu C_{60} jako potencjalnego nanomodifikatora dla estrów naturalnych (rozdział 5).

W oparciu o analizę literatury sformułowano hipotezy badawcze (rozdział 6), których słuszność została potwierdzona w części eksperymentalnej.

Do najistotniejszych osiągnięć płynących z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- wykazanie, że starzenie hydrolityczne estru naturalnego, w przeciwieństwie do oksydacji, nie ma tak destrukcyjnego wpływu na właściwości tej cieczy istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora,
- uzasadnienie potrzeby skorygowania zapisu w normie IEC 62975:2021 dotyczącego wartości kryterialnej liczby kwasowej estru naturalnego jak i rekomendowanych działań eksploatacyjnych po jej przekroczeniu w zależności od charakteru procesu starzenia cieczy,
- wykazanie, że zastosowanie spektrofotometrii UV-Vis oraz analizy profilu kwasów tłuszczowych może stanowić narzędzie wspomagające diagnostykę estrów naturalnych szczególnie w zakresie identyfikacji rodzaju mechanizmu starzenia tej cieczy,
- udowodnienie, że proces depolimeryzacji zawilgoconej izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym przebiega wolniej w porównaniu do izolacji impregnowanej olejem mineralnym, a głównym czynnikiem, który na to wpływa jest proces hydrolizy zachodzący w estrze,
- potwierdzenie, że modyfikacja estru naturalnego fulerenem C_{60} przyczynia się do spowolnienia procesu oksydacji tej cieczy w warunkach starzenia z dostępem tlenu.

Abstract

This doctoral dissertation was divided into a theoretical part composed of five chapters and an experimental part consisting of six consecutive chapters. The aim of the work is to discuss the impact of natural ester aging conditions on its properties in the context of extending the service life of the power transformer insulation system.

In the theoretical part, the structure of the insulation system of a power transformer (Chapter 2), the properties of natural esters in comparison with other insulating liquids (Chapter 2), and the aging processes of this liquid and cellulose insulation are described (Chapter 3). Furthermore, methods for improving the oxidative stability of natural esters (Chapter 4) as well as a detailed characterization of the C₆₀ fullerene nanoparticle as a potential nanomodifier for natural esters (Chapter 5) are presented.

Based on the literature study, research hypotheses were formulated (Chapter 6), the validity of which was confirmed in the experimental part.

The key findings derived from the conducted research can be summarized as follows:

- It was demonstrated that hydrolytic aging of natural ester, in contrast to oxidation, does not exert such a detrimental influence on the properties of the liquid that are critical for transformer operation,
- The necessity of revising the provision in IEC 62975:2021 concerning the critical value of the acid number of natural ester, as well as the recommended operational measures following its exceedance depending on the aging mechanism of the liquid, was substantiated,
- It was shown that UV-Vis spectrophotometry combined with fatty acid profile analysis may constitute a useful diagnostic tool for natural esters, particularly with regard to identifying the prevailing aging mechanism of the liquid,
- Evidence was provided that the depolymerization of moist cellulose insulation impregnated with natural ester proceeds at a slower rate compared with insulation impregnated with mineral oil, with hydrolysis occurring in the ester being identified as the dominant contributing factor,
- It was confirmed that the modification of natural ester with fullerene C₆₀ contributes to the retardation of the oxidation process of the liquid under aging conditions with oxygen exposure.

1. Wprowadzenie

Zasadniczym elementem budowy transformatora energetycznego jest jego układ izolacyjny. Głównymi składowymi tego układu jest ciecz elektroizolacyjna oraz materiały celulozowe nią impregnowane. W trakcie eksploatacji transformatora materiały elektroizolacyjne podlegają procesom starzenia, które są wywołane głównie narażeniami cieplnymi, elektrycznymi oraz działaniem czynników atmosferycznych. Starzenie się układu izolacyjnego, a co za tym idzie sukcesywne pogarszanie się jego stanu technicznego prowadzi do obniżenia bezpieczeństwa eksploatacji transformatora energetycznego. Konieczne jest zatem prowadzenie okresowej diagnostyki stanu układu izolacyjnego i podejmowanie trafnych decyzji dotyczących m.in. zabiegów związanych z zapewnieniem niezawodnej pracy transformatora, co jest możliwe dzięki dobrze poznanym właściwościom cieczy elektroizolacyjnej oraz szerokiej wiedzy zdobytej podczas długoletniej praktyki eksploatacyjnej i badaniom laboratoryjnym.

Spośród cieczy elektroizolacyjnych stosowanych w transformatorach energetycznych najlepiej poznane są właściwości oleju mineralnego, co wynika z jego ponad stuletniej historii wykorzystania w transformatorach. Niemniej jednak, w II połowie XX wieku, zwrócono uwagę, że jego właściwości takie jak niska biodegradowalność, jak i niewystarczająco wysoka temperatura zapłonu par stanowią zagrożenie oraz ograniczenie w stosowaniu tej cieczy. Ze względu na niską biodegradowalność oleju mineralnego jego wyciek z kadzi transformatora może skutkować skażeniem środowiska naturalnego. Z kolei, niska temperatura zapłonu par zwiększa ryzyko powstania pożaru transformatora, którego skutkiem jest m.in. emisja toksycznych produktów spalania oleju mineralnego do atmosfery [1].

Od około 30 lat w sektorze elektroenergetycznym obserwuje się rosnący nacisk na rozwój technologii zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska, co stanowi istotny impuls do poszukiwania alternatywnych cieczy elektroizolacyjnych. Jedną z tego typu cieczy jest ester naturalny. Początek badań nad jego zastosowaniem przypada na lata 90. XX wieku [2]. Za wykorzystaniem tej cieczy do celów elektroizolacyjnych przemawia szereg zalet, m.in. wysoka biodegradowalność, pozyskiwanie z odnawialnych surowców, znacznie wyższa temperatura zapłonu i palenia par w porównaniu do oleju mineralnego, a także dobre właściwości elektroizolacyjne [1]. Pomimo że estry naturalne stanowią obiecującą alternatywę dla oleju mineralnego, ich historia stosowania w transformatorach jest stosunkowo krótka i obejmuje niespełna trzy dekady. Okres ten nie pozwolił jeszcze na pełne poznanie właściwości tej cieczy, szczególnie tych, które ulegają zmianom pod wpływem różnych procesów starzenia. Choć istnieją już normy i broszury techniczne [3-5], w których sprecyzowano zarówno wymagania dotyczące stosowania estrów naturalnych w transformatorach energetycznych, jak i metody oceny ich właściwości np. stabilności oksydacyjnej [6], to nadal istnieje potrzeba prowadzenia badań nad zmiennością właściwości tych cieczy w czasie oraz wpływu tych zmian na kondycję całego układu izolacyjnego. Wynika to między innymi z faktu, że estry naturalne pozyskiwane są z bardzo szerokiej gamy

surowców, co prowadzi do dużej różnorodności zawartych w nich kwasów tłuszczowych. Rodzaj tych związków chemicznych istotnie wpływa na właściwości cieczy, takie jak lepkość, stabilność oksydacyjną czy temperaturę płynięcia. W związku z tym istnieje potrzeba dalszego prowadzenia systematycznych badań nad tym, jak właściwości estrów zmieniają się pod wpływem różnych warunków starzenia i jaki wpływ mają te zmiany na stan techniczny układu izolacyjnego.

W kontekście procesów starzenia estrów naturalnych zauważalna jest istotna luka badawcza. O ile mechanizm i skutki oksydacji tych cieczy są stosunkowo dobrze poznane, to proces hydrolizy – czyli reakcja estru z wodą – pozostaje wciąż niewystarczająco opisany. Oba mechanizmy starzenia prowadzą do wzrostu liczby kwasowej estru, która w praktyce jest powszechnie stosowanym wskaźnikiem oceny stanu cieczy izolacyjnej. Jednak interpretacja tego wzrostu bywa problematyczna, gdyż wysoka liczba kwasowa jest często utożsamiana z zaawansowanym procesem oksydacji. Proces ten wiąże się z pogorszeniem właściwości elektrycznych estru, co może skutkować przedwczesnym wycofaniem cieczy z eksploatacji. Tymczasem przyczyną wysokiej wartości liczby kwasowej może być hydroliza, której wpływ na właściwości estru nie musi być tak destruktywny jak w przypadku utleniania. W związku z tym, w pracy podjęto badania, których wyniki mają być podstawą do dogłębnego zrozumienia mechanizmów starzenia estru i wpływu procesów utleniania i hydrolizy na jego właściwości, co jest kluczowe dla rzetelnej diagnostyki estrów naturalnych oraz izolacji celulozowej impregnowanej tymi cieczami. Zaobserwowany podczas badań rekonesansowych ubytek wody w estrze związany z jego hydrolizą stał się dla autorki pracy motywacją do podjęcia badań związanych z porównaniem dynamiki starzenia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym i estrem naturalnym. Z kolei wyniki badań właściwości estru poddanego procesowi utleniania skłoniły autorkę do sprawdzenia antyoksydacyjnych właściwości fulerenu C_{60} w kontekście spowolnienia procesu starzenia estru naturalnego.

Szczegółowa analiza literatury, przeprowadzona w pierwszych pięciu rozdziałach pracy, pozwoliła na zidentyfikowanie luk badawczych dotyczących zmian właściwości estru naturalnego wynikających z procesów jego starzenia. Na tej podstawie sformułowano hipotezy oraz określono cele badawcze.

2. Układ izolacyjny transformatora

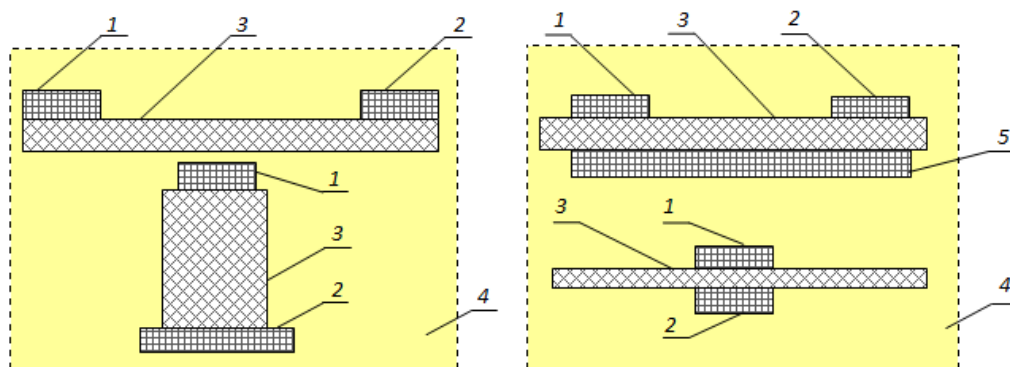
2.1. Budowa układu izolacyjnego transformatora

Układ izolacyjny transformatora energetycznego jest zespołem materiałów, które tworzą środowisko bezpiecznej transformacji energii elektrycznej pomiędzy uzwojeniami strony pierwotnej i wtórnej danej jednostki. Elementy budowy tego systemu nie biorą bezpośrednio udziału w transformacji energii, ale są nieodzowne ze względu na elektryczne, mechaniczne i cieplne skutki tego procesu. W związku z tym muszą one spełniać wymagania normatywne [7] dotyczące wytrzymałości dielektrycznej, mechanicznej oraz termicznej podyktowane względami bezpieczeństwa pracy danej jednostki jak i jej obsługi. W całej budowie transformatora układ ten stanowi niewrażliwy element, ponieważ od momentu rozpoczęcia eksploatacji jednostki, materiały izolacyjne podlegają ciągłym narażeniom, które prowadzą do ich degradacji.

Ze względu na rodzaj zastosowanej izolacji, transformatory energetyczne dzieli się na suche i olejowe. Biorąc pod uwagę zagadnienia omawiane w części eksperymentalnej rozprawy, w tej sekcji skupiono się na budowie układu izolacyjnego transformatorów, w których skład wchodzi izolacja stała, w postaci różnego rodzaju materiałów celulozowych, oraz izolacja ciekła.

Ze względu na sposób uszeregowania elementów układu izolacyjnego transformatora można dokonać podziału poszczególnych jego części na [8]:

- a) **układy równoległe**, w których materiały izolacyjne ułożone są w sposób równoległy względem siebie. Ze względu na ryzyko powierzchniowych wyładowań niezupełnych, które mogą przekształcić się w przebicie, stosuje się w nich wydłużanie drogi prawdopodobnego wyładowania.

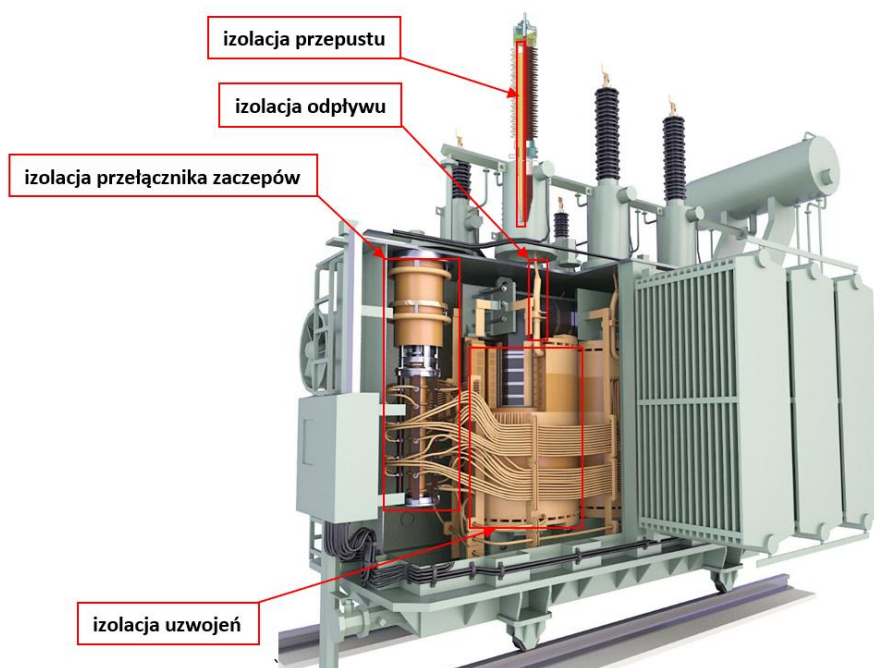


*Rys. 2.1. Przykłady równoległego uszeregowania materiałów izolacyjnych
1,2,5 – elektrody, 3 – prespan, 4 – olej izolacyjny; opracowano na podstawie [8]*

- b) **układy szeregowe**, w których materiały izolacyjne są uporządkowane w sposób szeregowy względem siebie. Te układy narażone są zwykle na wyładowania niezupełne, pojawiające się w oleju włączonym w szereg z materiałami stałymi.

Aby zmniejszyć prawdopodobieństwo wyładowań w tego typu układach, wprowadza się do przerwy olejowej bariery lub przegrody z preszpanu lub papieru bakelizowanego.

Izolację transformatora można również podzielić na izolację wewnętrzną oraz zewnętrzną. Izolacja wewnętrzna (rys. 2.2) nie jest bezpośrednio narażona na działanie czynników atmosferycznych, ale stanowi izolację nieregenerującą się i obejmuje izolację uzwojeń, odpływów, przepustów oraz przełącznika zacze- pów [9].



Rys. 2.2. Główne elementy izolacji wewnętrznej transformatora; opracowano na podstawie [10, 11]

Izolację zewnętrzną stanowią osłony przepustów, odstępy powietrzne pomiędzy zaciskami transformatora, odstępy powietrzne między uziemionymi elementami konstrukcji a elementami pod napięciem. Izolacja ta narażona jest na działanie czynników atmosferycznych jednak ma ona zdolność do regeneracji [9].

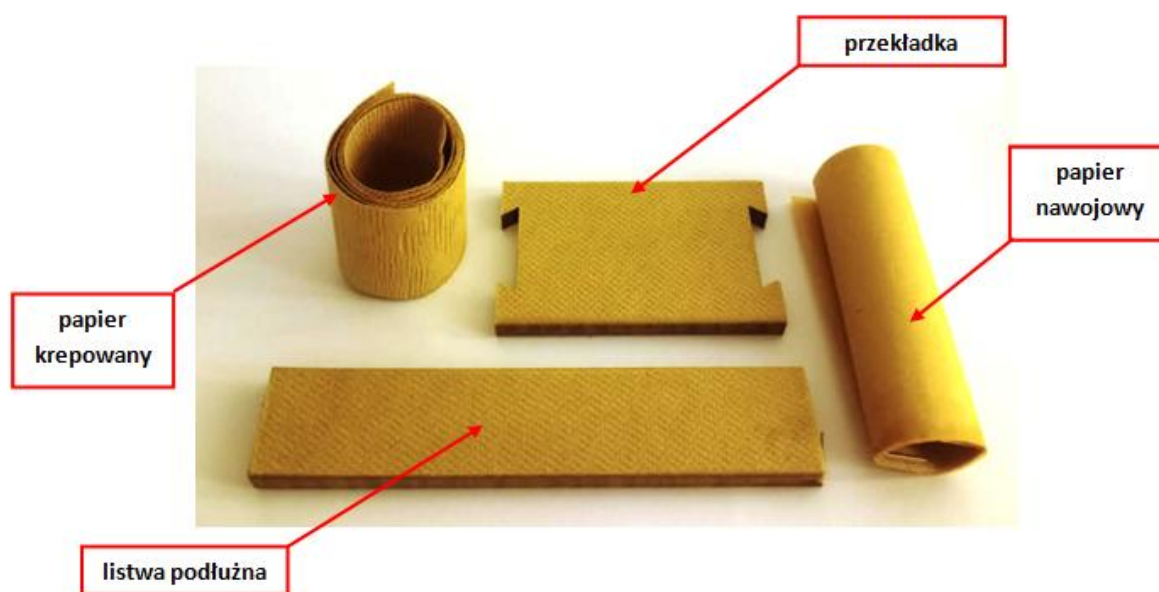
Podstawowymi elementami budowy transformatora, podlegającymi izolowaniu są uzwojenia strony pierwotnej i wtórnej. Uzwojenia są odizolowane od siebie za pomocą tulei, które stanowią izolację główną transformatora. Ponadto tuleje wykorzystywane są do zapewnienia elektrycznej separacji między uzwojeniami a rdzeniem transformatora oraz uzwojeniami a częściami konstrukcyjnymi mocującymi rdzeń [8]. Grubość tulei izolacyjnych jest zależna głównie od narażeń mechanicznych i elektrycznych [12]. W zależności od materiału, można wyróżnić trzy rodzaje tulei [8]:

- sztywne z papieru bakelizowanego
- półsztywne z preszpanu
- miękkie z papieru kablowego.

Tuleje sztywne wykonane są z papieru pokrytego jednostronnie lakierem bakelitowym i stosowane są jako element izolacji głównej w celu zapewnienia przegród w oleju. Tuleje półsztywne preszpanowe, w jednostkach mniejszych mocy, mają grubość od 0,5 mm do 1,0 mm, natomiast w transformatorach wysokonapięciowych ich grubość zawiera się w przedziale od 1,5 mm do 2,5 mm. Tuleje tego typu wykonuje się z arkuszy preszpanu nawiniętych na zakładkę. Zakładki rozmieszcza się równomiernie na obwodzie, aby nie pojawiły się nadmierne zgrubienia tulei. Podobnie jak tuleje sztywne, tuleje półsztywne pełnią rolę barier. W transformatorach wyposażonych w tuleje sztywne oraz półsztywne rolę izolacji właściwej odgrywa olej transformatorowy [8].

W odróżnieniu od tulei sztywnych i półsztywnych, tuleje miękkie są wykonane w postaci wielowarstwowej. Nawijane są z cienkiego papieru kablowego o grubości 0,1 mm. Papier kablowy charakteryzuje się mniejszą stratnością dielektryczną niż preszpan i papier bakelizowany, dlatego jest mniej narażony na przebicie cieplne. Tego typu izolacja w postaci tulei miękkich może zostać zastosowana zamiast klasycznego systemu przegród i barier, ponieważ jest odporna na działanie znacznie większych wartości natężenia pola elektrycznego. Właściwość ta umożliwia zmniejszenie odstępów między uzwojeniami górnego i dolnego napięcia o około 40 % w stosunku do odległości stosowanych przy tulejach sztywnych lub preszpanowych. W konsekwencji pozwala to na ograniczenie wymiarów oraz ciężaru transformatora. Tego rodzaju tuleje znajdują zastosowanie w transformatorach wysokonapięciowych i wypełniają prawie całą przestrzeń między uzwojeniami [8].

Dopełnieniem izolacji głównej jest izolacja wzdłużna obejmująca listwy podłużne, przekładki i papier nawojowy. Na rysunku 2.3 zostały przedstawione te elementy oraz papier krepowany stosowany do izolowania odpływów [13].



Rys. 2.3. Materiały wykorzystywane do budowy izolacji wzdłużnej

Listwy oraz przekładki stanowią izolację międzycewkową. Przewody w uzwojeniach są zwinięte i tworzą cewki, które są od siebie separowane za pomocą przekładek międzycewkowych o grubości od 0,5 mm do 1 mm. Przekładki te są montowane na listwy podłużne. Praktyka eksploatacyjna wykazała, że przekładki międzycewkowe powinny charakteryzować się odpowiednio wysoką wytrzymałością na ściskanie ze względu na zmianę ich wymiarów w trakcie procesu suszenia. Ponadto muszą wykazywać dobre właściwości termomechaniczne oraz jak najmniejszą predyspozycję do odkształceń pod działaniem sił zwarciovych oraz do zmiany grubości wskutek długotrwałego oddziaływania naprężeń ściskających. Deformacja kształtu przekładek może spowodować ich obluźowanie między cewkami uzwojenia i wywołać awarię transformatora. Grubość przekładek międzycewkowych dobierana jest na podstawie szerokości kanału, który ma dystansować, natomiast jej długość zależy od szerokości uzwojenia. Ilość przekładek w uzwojeniu zależy z kolei od podziałki kątovej, co wpływa na powierzchnię przekładek, która przenosi siły osiowe. Pod względem wytrzymałości elektrycznej, przekładki międzycewkowe nasyczone olejem charakteryzują się znacznie większą odpornością na przebicie niż olej, szczególnie, gdy przekładki te wykonane są z materiału o nazwie *transformerboard*¹ [14]. W praktyce eksploatacyjnej przebicia przekładek nie mają miejsca. Kluczową kwestią dla zapewnienia bezpieczeństwa pracy uzwojenia jest czystość przekładek. Niedopuszczalne są zabrudzenia przekładek np. resztkami kleju [12].

Pomiędzy uzwojeniami sąsiednich faz znajdują się przegrody zwykle wykonane z preszpanu. W uzwojeniach o napięciu powyżej 110 kV przegrody te muszą dodatkowo posiadać pierścienie kątovej, które stanowią ochronę uzwojenia od przeskoku do jarzma oraz od przeskoku pomiędzy sąsiednimi fazami [8].

Przewody miedziane lub aluminiowe oplata się „na zakładkę” papierem nawojowym o grubości około 0,06 mm i gęstości 0,8 g/cm³. Grubość papieru decyduje o wytrzymałości elektrycznej izolacji międzyzwojowej oraz o jej wytrzymałości mechanicznej. W zależności od przekroju poprzecznego przewodu dobiera się odpowiednią grubość oplotu, co zostało przedstawione w tablicy 2.1 [12].

Tablica 2.1. Minimalne grubości oplotu w zależności od przekroju przewodu uzwojenia

Przekrój przewodu, mm ²	10 – 20	20 – 30	30 – 40	40 – 50	50 – 80
Grubość oplotu, mm	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8 – 1,0

Izolację stałą wykonaną na bazie materiałów celulozowych impregnuje się cieczą elektroizolacyjną. Zabieg ten ma na celu poprawę właściwości materiałów celulozowych, ponadto ciecz elektroizolacyjna stanowi izolację elektryczną i umożliwia właściwe odprowadzanie ciepła z rdzenia i uzwojeń.

¹ *Transformerboard* – to rodzaj sztywnej tektury transformatorowej wykonanej z wielu sprasowanych pod wpływem ciepła i ciśnienia warstw papieru celulozowego

Najpowszechniej i najdłużej stosowaną cieczą elektroizolacyjną wypełniającą kadź transformatora jest olej mineralny. Właściwości tej cieczy są bardzo dobrze poznane, a zebrane doświadczenia eksploatacyjne pozwalają na bezpieczne prowadzenie ruchu jednostek transformatorowych wypełnionych tą cieczą. Na początku lat 90. XX wieku wskutek tendencji proekologicznych wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem cieczy elektroizolacyjnych przyjaznych środowisku [1, 2, 15]. Przykładami takich cieczy są estry naturalne i syntetyczne. Jednak zastosowanie tego typu cieczy w transformatorach energetycznych wymaga przeprowadzenia zmian konstrukcyjnych ze względu na wyższą lepkość tych estrów w porównaniu do oleju mineralnego. Zasadnicze zmiany dotyczą zaprojektowania szerszych kanałów olejowych. Ponadto należy uwzględnić fakt, że estry naturalne i syntetyczne charakteryzują się niższą wytrzymałością udarową w stosunku do oleju mineralnego [2, 16], przez co konieczne jest zachowanie odpowiednio większych przerw międzyelektrodowych [17].

W zależności od poziomu napięć i konstrukcji, transformatory energetyczne różnią się stosunkiem masowym izolacji stałej do izolacji ciekłej. Stosunek masowy izolacji olejowej do izolacji celulozowej zawiera się w szerokim zakresie. W przypadku transformatorów sieciowych stosunek ten mieści się zazwyczaj w zakresie od 12,4 do 33,5 [18, 19], natomiast w przypadku wybranych transformatorów dystrybucyjnych (tablica 2.2) stosunek masy oleju do masy materiałów celulozowych mieści się w granicach od 6,9 do 14,0 [19]. Wartości tych stosunków są zależne od poziomu napięć stron transformatora, jak również mogą różnić się w zależności od producenta [18]. W tablicy 2.2 zostały przedstawione dane dotyczące masy izolacji celulozowej z podziałem na izolację stałą oraz olejową w kilku wybranych transformatorach dystrybucyjnych.

Tablica 2.2. Zestawienie masy materiałów izolacyjnych w wybranych transformatorach dystrybucyjnych [18]

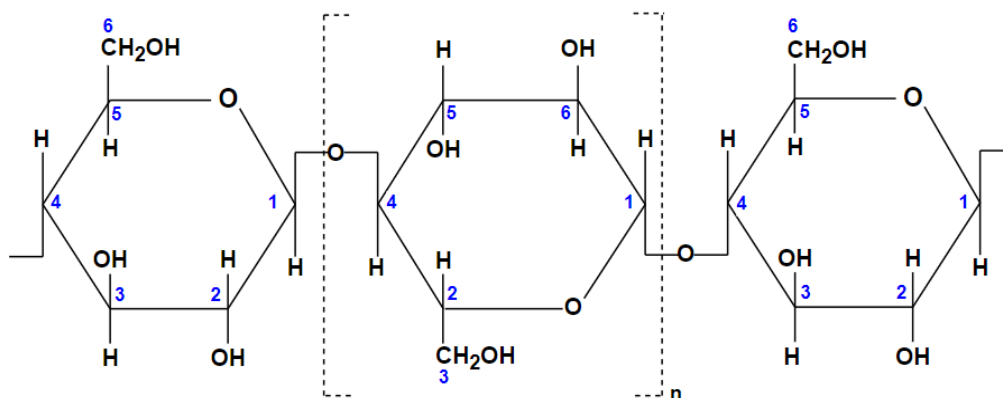
Moc [MVA]	Papier [kg]	Preszpan [kg]	Elkon [kg]	Drewno bukowe [kg]	Materiały celulozowe [kg]	Olej [kg]	Masa oleju Masa materiałów celulozowych
40	410	1033,5	424,6	82,1	1950,2	13450	6,9
25	218	606,0	362,6	41,9	1228,5	9900	8,1
40	315	430,0	171,0	40,0	956,0	10500	11,0
10	150	244,0	88,0	40,0	522,0	7300	14,0

2.2. Materiały celulozowe

Podstawowymi elementami, z których składa się izolacja stała transformatora energetycznego są materiały celulozowe. Są to wyroby powstałe w procesach chemicznej i termicznej obróbki naturalnych surowców roślinnych w celu wyekstrahowania z nich frakcji

włóknistej, która służy do dalszego przetwarzania. Do tego typu surowców zalicza się drewno, bawełnę, konopie, len, jutę, słomę, trzcinę cukrową, trawy czy papirus. W zależności od pochodzenia surowca, końcowe wyroby celulozowe różnią się właściwościami, co wynika m.in. z różnej zawartości celulozy [20]. W przypadku drzew zawartość celulozy różni się w zależności od gatunku, warunków środowiskowych, siedliska, wieku drzewa, a nawet części drzewa, z której pobierany jest materiał do dalszej obróbki [20, 21]. Dla przykładu, drewno drzew liściastych zawiera około 41 % celulozy o charakterze włóknistym, natomiast drewno drzew iglastych około 42 %. Najmniejszy udział celulozy występuje w korze drzew i roślinach jednorocznych – od 20 % do 40 %, natomiast największą zawartością celulozy tj. od 95 % do 98 % charakteryzuje się bawełna [20]. Oprócz zawartości celulozy w surowcu, na jakość produktów końcowych istotny wpływ ma roczny przyrost masy drzewnej. Roczny przyrost drzewa stanowi warstwa komórek, która została wytworzona w ciągu roku podczas okresu wegetacyjnego z komórek merystematycznych miazgi znajdującej się w pniu drzewa. Komórki te wytwarzają nowe słoje bieli do wewnątrz oraz nowe warstwy łyka na zewnątrz pnia [22]. Im jest on mniejszy tym wyższa jakość uzyskiwanych materiałów [23]. Drewno o mniejszym przyroście rocznym posiada cieńsze włókna celulozy, a powolny wzrost zapewnia brak wad strukturalnych. To z kolei przekłada się na bardziej jednorodną strukturę uzyskiwanych materiałów celulozowych, co gwarantuje ich większą wytrzymałość mechaniczną. Do drzew o niewielkim przyroście rocznym należy m.in. sosna i świerk [23], które rosną głównie na obszarach o krótkim okresie wegetacyjnym.

Celuloza jest syntetyzowana w roślinach na drodze reakcji chemicznych, a pierwszym etapem jej wytwarzania jest proces fotosyntezy w komórkach zawierających chloroplasty. Następnie z udziałem enzymów zachodzi biosynteza polisacharydów takich jak lignina, hemiceluloza oraz celuloza, której udział jest dominujący. Celuloza jako główny składnik roślin jest naturalnie występującym polimerem liniowym, w którym podstawową jednostką budującą tj. monomerem, są reszty β -d-glikozowe o wzorze sumarycznym $C_6H_{10}O_5$ [20, 24]. Dwie reszty β -d-glikozowe tworzą z kolei celobiozę. Pomiędzy 1. i 4. atomem węgla w sąsiednich pierścieniach znajduje się wiązanie glikozydowe łączące kolejne reszty w łańcuchu polimerowym, stąd też wiązanie to występuje pod nazwą 1,4- β -glikozydowe [20, 25-28]. Literatura określa również to wiązanie jako mostek tlenowy lub wiązanie główne [20]. Na rysunku 2.4 został przedstawiony fragment polimeru celulozy złożony z trzech monomerów. Pojedynczy monomer został zaznaczony linią przerywaną, a oznaczenie n odnosi się do ilości monomerów tworzących cały łańcuch polimeru celulozy. Natomiast oznaczenia od 1 do 6 to numery kolejnych atomów węgla w pierścieniu reszt β -d-glikozowych.

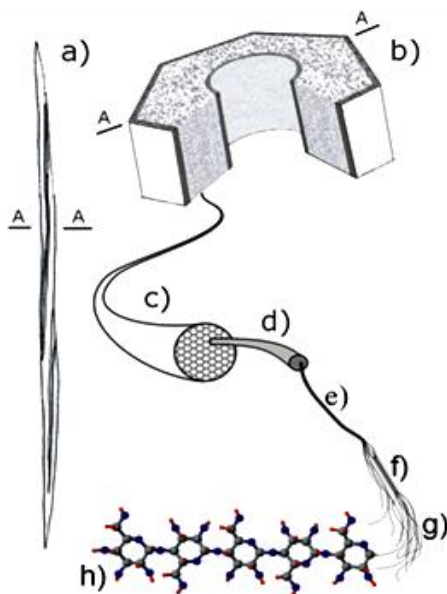


Rys. 2.4. Fragment cząsteczki celulozy – struktura chemiczna, opracowano na podstawie [24]

Każdy z pierścieni heterocyklicznych występujących w celulozie zawiera jedną pierwszorzędową grupę hydroksylową ($-\text{CH}_2\text{OH}$) oraz dwie drugorzędowe grupy hydroksylowe ($-\text{OH}$), łącznie 3 grupy $-\text{OH}$, z wyjątkiem monomerów na końcach łańcucha polimerowego [29]. Pomiędzy sąsiednimi łańcuchami celulozy istnieją wiązania poboczne, do których zaliczają się wiązania wodorowe pomiędzy atomem wodoru grupy $-\text{OH}$ w jednej cząsteczce celulozy a atomem tlenu zlokalizowanym w sąsiednim łańcuchu celulozy w odległości około 0,25 nm [20]. Powyżej tej odległości wiązania wodorowe nie tworzą się i wówczas grupy $-\text{OH}$ mają zdolność do przyłączania cząsteczek wody. Oddziaływania wodorowe między grupami hydroksylowymi przyczyniają się do utworzenia polimeru o strukturze krystalicznej [30]. Uporządkowane obszary krystaliczne są utrzymywane również razem przez inne łańcuchy celulozy, które są ułożone w sposób losowy, tworząc w ten sposób obszary amorficzne [31]. Obecność wiązań wodorowych między łańcuchami celulozy może zwiększać ich integralność liniową, wpływając w ten sposób na wiele ich właściwości chemicznych i fizycznych [29].

Na podstawie ilości połączonych ze sobą monomerów, określa się stopień polimeryzacji celulozy tj. DP (z ang. *degree of polimerization*). Wartość tego stopnia informuje o średniej ilości monomerów wchodzących w skład cząsteczek celulozy budujących dany materiał. Im więcej monomerów tworzy dany łańcuch polimerowy, tym większa wytrzymałość mechaniczna materiału. Największą wytrzymałość mechaniczną mają włókna lnu i wynosi ona około 110 kg/mm^2 dla pojedynczego włókna [20]. W wyniku procesów technologicznych warzenia drewna i bielenia mas włóknistych, którym podlegają roślinne surowce włókniste, dochodzi do degradacji włókien celulozowych i ich częściowego rozrywania. Po tym etapie powstała masa włóknista charakteryzuje się niższym stopniem polimeryzacji, który wynosi od 700 do 2000 [20]. W normie [32] przedstawiono kryteria oceny jakości elektroizolacyjnych materiałów celulozowych. Według tej klasyfikacji jako nowe uznawane są materiały o stopniu polimeryzacji powyżej 1000. W trakcie eksploatacji transformatora dochodzi do degradacji materiałów izolacyjnych, co skutkuje spadkiem stopnia polimeryzacji, zagadnienie to opisano szerzej w rozdziale 3.

Jak już wcześniej wspomniano, łańcuchy polimeru celulozy mogą być wzajemnie połączone wiązaniami wodorowymi. W takiej sytuacji są ułożone równoległe względem siebie tworząc micle, nazywane obszarami krystalicznymi. Obok obszarów krystalicznych występują również obszary bezpostaciowe (amorficzne), w których łańcuchy celulozy ułożone są w sposób mniej uporządkowany. Łańcuchy celulozy, ułożone zarówno w sposób uporządkowany jak i nieuporządkowany, budują fibryle elementarne. Wiązki fibryl elementarnych tworzą mikrofibryle, które z kolei budują makrofibryle, z których składa się włókno drewna (rys. 2.5) [33].



Rys. 2.5. Budowa włókna drewna [34]

- a) włókno drewna, b) przekrój poprzeczny przez włókno drewna, c) makrofibryla,
 d) mikrofibryla, e) fibryla elementarna, f) micela, g) struktura bezpostaciowa,
 h) schemat łańcucha celulozowego

W skład włókna drewna, wykorzystywanego do produkcji czystej celulozy, wchodzi również związki takie jak hemiceluloza oraz lignina. Hemiceluloza jest wielocukrem występującym w surowcach roślinnych, jednak jej udział jest znacznie mniejszy niż udział celulozy i wynosi około 30 %. Gatunki drzew liściastych zawierają około 34 % hemicelulozy, natomiast w drzewach iglastych jej zawartość wynosi około 26 %. W odróżnieniu od celulozy, hemiceluloza charakteryzuje się znacznie niższym stopniem polimeryzacji. Przeciętnie jego wartość zawiera się w przedziale od 30 do 300, ale średnio waha się od 130 do 160. Najważniejszą funkcją hemicelulozy jest sklejanie włókien celulozowych, co skutkuje zwiększeniem ich wytrzymałości mechanicznej [20].

Lignina odkłada się w ścianach komórkowych komórek roślinnych i w blaszce środkowej. Jej średnia zawartość w ścianach komórkowych waha się od 16 % do 32 %, natomiast w blaszce jej zawartość sięga nawet 70 %. Udział ligniny w komórkach drzew iglastych wynosi od 28 % do 30 %, natomiast w przypadku gatunków liściastych jest jej nieco mniej, około 22 % [20].

Wyżej opisane składniki stanowią substancje strukturalne surowców roślinnych. Natomiast należy wspomnieć, że w celu uzyskania materiału celulozowego zdolnego do pełnienia funkcji izolacyjnych konieczne jest usunięcie substancji niestrukturalnych, do których zalicza się związki [20]:

- ekstrakcyjne – terpeny, kwasy żywiczne, kwasy tłuszczowe, tłuszcze, woski roślinne, polifenole, alkaloidy, flawonoidy, saponiny, witaminy,
- mineralne – krzemionka, szczawiany i węglany wapnia.

Odpowiednie procesy technologiczne pozwalają na uzyskanie masy włóknistej o właściwej proporcji między celulozą, hemicelulozą oraz ligniną. Właściwe proporcje poszczególnych składników są istotne ze względu na wytrzymałość mechaniczną materiału izolacyjnego. Według autorów pracy [35] dodatek ligniny ma pozytywny wpływ na odporność termiczną papieru. Jakość uzyskanej masy celulozowej określana jest na podstawie zawartości α -celulozy, rozpuszczalności zasad, stopnia polimeryzacji, rozkładu masy molowej i reaktywności [36]. Procesy obróbki muszą również uwzględniać konieczność usunięcia z surowca składników niestrukturalnych. W celu uzyskania pulpy celulozowej surowce podlegają dwóm procesom – procesowi wstępnej hydrolizy za pomocą kwasów siarkowych oraz procesowi ekstrakcji na gorąco przy użyciu związków alkalicznych. Hydroliza pozwala na usunięcie hemicelulozy i częściowo ligniny, następnie w procesie ekstrakcji masa celulozowa oczyszczana jest z pozostałości ligniny. W kolejnym kroku, podczas wieloetapowego procesu bielenia uzyskuje się pulpę celulozową o pożądanej czystości [36].

Do wyrobu papieru transformatorowego stosuje się zazwyczaj masę celulozową typu kraft, która zawiera 85 % celulozy, 10 % hemicelulozy oraz 5 % ligniny. Zasadniczym wymaganiem stawianym masie celulozowej do wyrobu papieru izolacyjnego jest konieczność całkowitego pozbycia się jonów metali. Zwiększają one przewodność elektryczną papieru i zmniejszają przez to zdolności izolacyjne tych materiałów. Ponadto jony metali przyspieszają tempo starzenia papieru izolacyjnego, ponieważ mają właściwości katalizujące generację rodników hydroksylowych oraz aktywnych form tlenu [35]. Nowo wyprodukowany papier izolacyjny charakteryzuje się stopniem polimeryzacji o wartościach od 1000 do 1200 [37]. Przy wartościach poniżej 200 izolacja papierowa traci elastyczność, staje się krucha i charakteryzuje się miernymi właściwościami mechanicznymi.

Struktura papieru izolacyjnego może zostać wzmocniona poprzez dołączanie grup eteru cyjanoetylowego do grup hydroksylowych -OH w obszarach celulozy lub hemicelulozy. Innym sposobem na wzmocnienie papieru jest dodanie słabych azotowych związków organicznych, takich jak mocznik lub dicyjanodiamid, w celu zneutralizowania kwasów wytwarzanych przez proces utleniania zarówno papieru, jak i oleju. Taka modyfikacja pozwala na produkcję papieru wzmocnionego termicznie tzw. TUK (z ang. *thermally upgraded kraft paper*) [37].

2.3. Ester naturalny

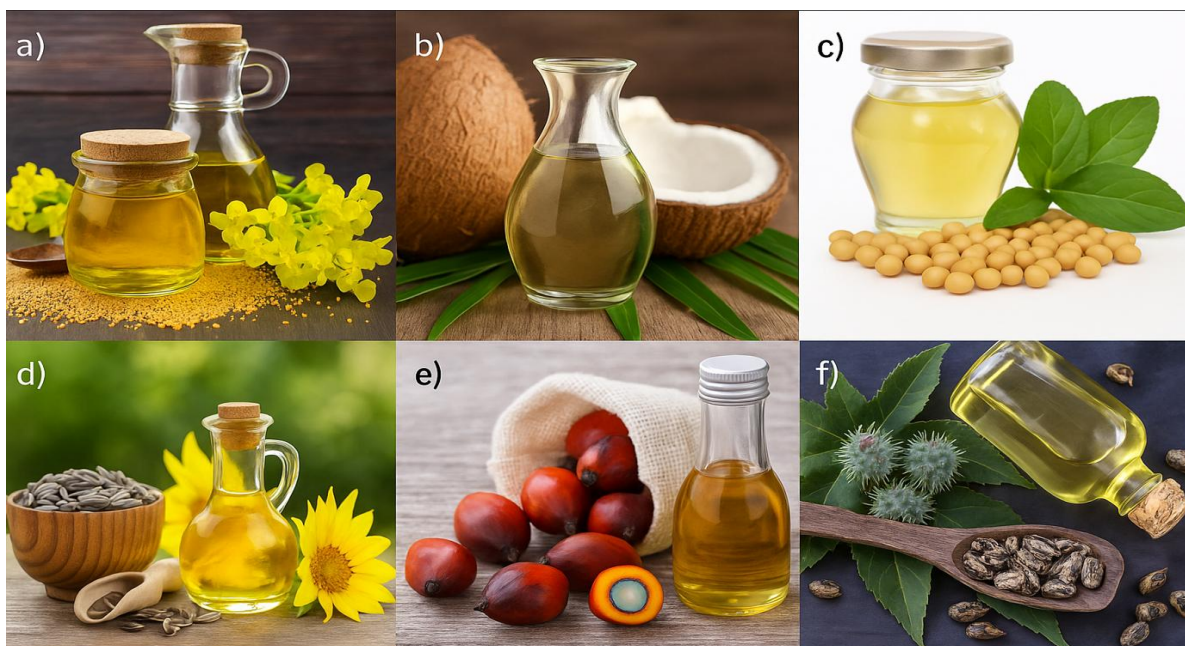
2.3.1. Wstęp

Wykorzystywanie estru naturalnego w transformatorach energetycznych na szeroką skalę rozpoczęło się stosunkowo niedawno, biorąc pod uwagę ponad stuletnią historię stosowania oleju mineralnego. Pierwsze badania nad właściwościami estrów naturalnych zostały podjęte na początku lat 90-tych ubiegłego wieku jako odpowiedź na rosnące potrzeby związane z ochroną środowiska oraz ograniczeniem ryzyka pożaru transformatorów [2]. Ponadto wraz ze wzrostem zapotrzebowania na energię elektryczną oraz zmianami sposobu jej wytwarzania pojawiła się konieczność zwiększenia liczby transformatorów zlokalizowanych na terenach miejskich oraz w miejscach o dużym znaczeniu ekologicznym [38]. Biodegradowalność oraz wysoka temperatura zapłonu i palenia par estru stały się podstawowymi zaletami tej cieczy. W porównaniu do estrów naturalnych, powszechnie stosowany olej mineralny charakteryzuje się bardzo niską biodegradowalnością. Według testu OECD w ciągu 28 dni rozkładowi ulega nie więcej niż 10 % oleju mineralnego, natomiast estry naturalne charakteryzują się biodegradowalnością wynoszącą powyżej 99 % [2]. Ponadto temperatura zapłonu par oleju mineralnego wynosi około 148 °C, podczas gdy dla estrów naturalnych jest ponad dwukrotnie wyższa i sięga 330 °C, co znacznie minimalizuje ryzyko wystąpienia pożaru transformatora [2]. Te dwie cechy spowodowały, że z roku na rok, począwszy od lat 90. XX wieku, wzrasta liczba transformatorów wypełnionych tego typu cieczami [2]. Dodatkowym powodem do rozpoczęcia zintensyfikowanych badań nad alternatywnymi dla oleju mineralnego cieczami było stopniowe wyczerpywanie się złóż ropy naftowej [39, 40]. Należy również zwrócić uwagę, że stosując w transformatorach ester naturalny, jego części miedziane nie są narażone na działania siarki korozyjnej, jak ma to miejsce w przypadku zastosowania oleju mineralnego [2].

Zakres zastosowania estrów naturalnych się zwiększa. Poza transformatorami rozdzielczymi estry naturalne, znalazły zastosowanie przede wszystkim w transformatorach sieciowych, trakcyjnych oraz transformatorach umieszczanych w turbinach wiatrowych *offshore* [38].

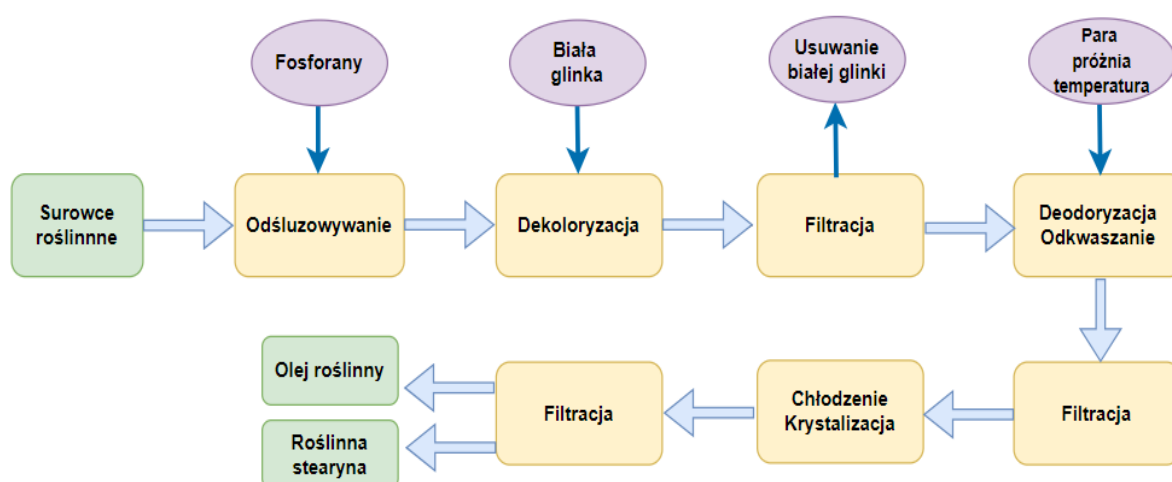
2.3.2. Produkcja estru naturalnego

Oleje naturalne produkowane są z kwasów tłuszczowych zawartych w nasionach roślin oleistych [41]. Na rysunku 2.6 przedstawiono najbardziej popularne rośliny oraz oleje z nich uzyskiwane, które są wykorzystywane w produkcji estrów naturalnych.



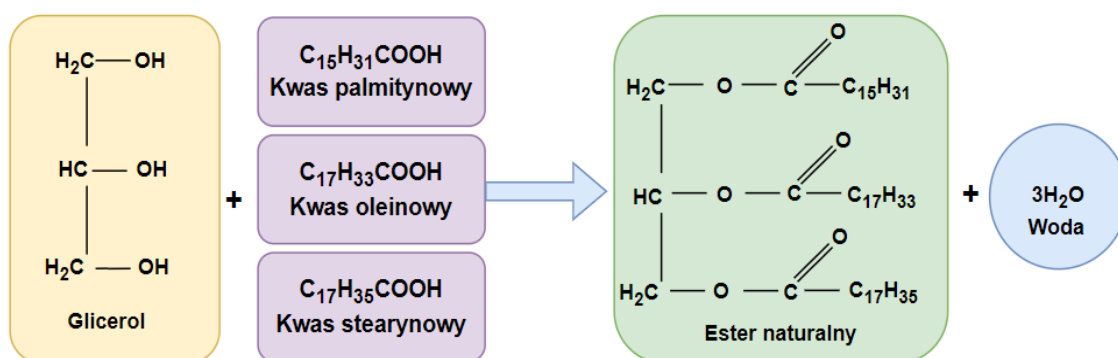
Rys. 2.6. Surowce wykorzystywane do produkcji estrów naturalnych;
a) rzepak – olej rzepakowy, b) kokos – olej kokosowy, c) soja – olej sojowy,
d) słonecznik – olej słonecznikowy, e) olejowiec gwinejski – olej palmowy,
f) rącznik pospolity – olej rycynowy; opracowano na podstawie [42]

Proces produkcji estrów naturalnych rozpoczyna się od dostarczenia nasion roślin oleistych do zakładów produkcyjnych. Nasiona te muszą być przechowywane w odpowiedni sposób, aby zminimalizować ryzyko pogorszenia jakości zawartego w nich oleju [43]. W procesie produkcji estrów naturalnych stosuje się metodę frakcjonowania i uwodorniania (hydrogenacji). Na rysunku 2.7 przedstawiono kolejne etapy frakcjonowania surowców roślinnych, które prowadzą do uzyskania oleju roślinnego.



Rys. 2.7. Produkcja estru naturalnego - etapy procesu frakcjonowania;
opracowano na podstawie [42]

Frakcjonowanie jest procesem maszynowego oddzielania płynnych kwasów tłuszczowych od cząstek stałych oraz skrzystalizowanych składników danego oleju. Proces ten obejmuje odśluzowywanie za pomocą fosforanów, następnie zachodzi odbarwianie adsorpcyjne przy użyciu białej glinki. W następnym etapie biała glina jest usuwana w procesie filtracji. Kolejno związki kwasowe zostają zneutralizowane w procesie odkwaszania. Usuwane są również związki zapachowe. Po ponownej filtracji i krystalizacji uzyskuje się frakcję oleju roślinnego i roślinną stearynę. Następnie kwasy tłuszczowe (olej roślinny) podlegają reakcji estryfikacji za pomocą polihydroksylowego alkoholu tj. glicerolu [42]. Na rysunku 2.8 przedstawiono równanie reakcji estryfikacji z udziałem glicerolu dla trzech wybranych kwasów tłuszczowych tj. kwasu palmitynowego, oleinowego i stearynowego.



Rys. 2.8. Schemat reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych za pomocą glicerolu; opracowano na podstawie [42]

Etap hydrogenacji kwasów tłuszczowych polega na przyłączeniu wodoru do podwójnych wiązań nienasyconych kwasów tłuszczowych. Reakcja przebiega w obecności katalizatora, którym jest nikiel. Podczas tego procesu dochodzi do uzyskania optymalnej ilości wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym kwasów tłuszczowych, tak aby ester uzyskał pożądane właściwości. Ilość wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym wpływa na jego temperaturę topnienia i stabilność oksydacyjną [42]. Ostatni etap obejmuje oczyszczanie produktu końcowego i dodanie odpowiednich związków antyoksydacyjnych, po którym powstaje gotowa ciecz elektroizolacyjna [44].

Pierwszym komercyjnie dostępnym estrem roślinnym był olej naturalny BIOTEMP, którego skład został opatentowany przez firmę ABB w 1999 roku [45]. W porównaniu do oleju mineralnego ciecz ta wyróżnia się wysoką temperaturą zapłonu i palenia par wynoszącą odpowiednio 330 °C i 360 °C, natomiast według testu CEC L-33-A-93 aż 97 % tego oleju ulega biodegradacji w ciągu 21 dni [46]. Obecnie BIOTEMP jest używany w transformatorach dystrybucyjnych i sieciowych na obszarach o szczególnym znaczeniu ekologicznym [39, 45]. Rok później firma Cooper Industries opatentowała ester naturalny wyprodukowany na bazie nasion soi pod nazwą Envirotemp FR3 [39, 47, 48]. Obecnie komercyjnie stosowane są estry naturalne wyprodukowane na bazie oleju rzepakowego, sojowego i słonecznikowego. W tablicy 2.3 przedstawiono przykłady najbardziej popularnych

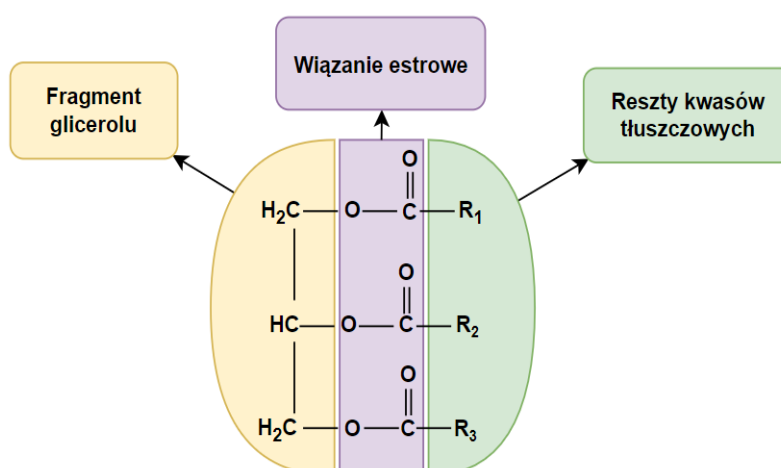
na rynku estrów naturalnych wraz ze wskazaniem ich producenta i surowca, który jest wykorzystywany do ich produkcji [49-52].

Tablica 2.3. Zestawienie najbardziej popularnych estrów naturalnych używanych w transformatorach energetycznych

Nazwa handlowa	Producent	Surowiec
FR3	Cargill	nasiona soi
BIOTEMP	ABB	nasiona słonecznika
Midel eN1215	M&I Materials Ltd (Shell Lubricants)	nasiona soi
Midel eN1204	M&I Materials Ltd (Shell Lubricants)	nasiona rzepaku

2.3.3. Struktura chemiczna estru naturalnego

Cząsteczka estru naturalnego złożona jest z fragmentu pochodzącego od glicerolu oraz reszt kwasowych wyższych kwasów tłuszczowych, co zostało zaprezentowane na rysunku 2.9.



Rys. 2.9. Struktura chemiczna cząsteczki estru naturalnego; na podstawie [2, 42]

Alkohol polihydroksylowy tj. glicerol jest stałym substratem reakcji estryfikacji, natomiast kwasy tłuszczowe użyte w tej reakcji będą różniły się w zależności od rodzaju wykorzystanego surowca w procesie produkcji. Zatem estry naturalne produkowane z różnych nasion oleistych charakteryzują się odmienną strukturą chemiczną reszt kwasowych. Reszty kwasowe kwasów tłuszczowych stanowią łańcuch węglowodorowy, złożony z powtarzających się n razy członów $(-CH_2-)_n$ zakończonych grupą $-CH_3$. Łańcuchy te złożone są głównie z wiązań nasyconych pomiędzy sąsiednimi atomami węgla, ale niektóre z łańcuchów zawierają także jedno, dwa lub trzy wiązania podwójne $-C=C-$ pomiędzy sąsiednimi atomami węgla. Reszty kwasowe zawierające jedno wiązanie nienasycone są określane jako jednonienasycone i są tworzone z kwasów tłuszczowych takich jak kwas oleinowy. Do kwasów wielonienasyconych zalicza się kwasy zawierające dwa i więcej wiązań nienasyconych. Przykładami takich kwasów są np. kwas linolowy czy

linolenowy. W tablicy 2.4 przedstawiono procentowy udział najczęściej występujących kwasów tłuszczowych w olejach naturalnych uzyskiwanych z różnych surowców [2].

Tablica 2.4. Procentowy udział kwasów tłuszczowych w wybranych surowcach

Rodzaje kwasów tłuszczowych		Zawartość kwasów tłuszczowych w surowcach, %						
		Soja	Rzepak	Słonecznik	Palma oleista	Kokos	Oliwki	Sezam
Kaprylowy C10:0	Nasycone	-	-	-	-	6	-	-
Laurynowy C12:0		-	-	-	-	47	-	-
Mirystynowy C14:0		-	-	-	1	18	-	-
Palmitynowy C16:0		11	4	7	45	9	13	9
Stearynowy C18:0		4	2	5	4	3	3	4
Oleinowy C18:1	Jednonienasycone	24	56	19	6	6	71	41
Linolowy C18:2	Wielonienasycone	54	22	68	2	2	10	45
α -Linolenowy C18:3		7	10	1	-	-	1	-

2.3.4. Właściwości estru naturalnego – wartości kryterialne

Estry naturalne jako ciecze elektroizolacyjne muszą spełniać określone wymagania normatywne, aby zapewnić poprawną pracę transformatora energetycznego. W czasie ponad 30 lat doświadczeń związanych z eksploatacją transformatorów wypełnionych estrami naturalnymi, powstał szereg zapisów określających wartości kryterialne poszczególnych jego właściwości [3, 4]. Wartości te zostały zaprezentowane w tablicy 2.5.

W trakcie pracy transformatora ciecz elektroizolacyjna narażona jest na szereg czynników, które pogarszają jej właściwości. Z tego względu wykonywane są okresowe badania jakości estru [4]. Właściwości cieczy izolacyjnej, które podlegają badaniom są podzielone na trzy grupy według normy [4]. Grupa pierwsza obejmuje badania rutynowe, których wyniki pozwalają na ogólną ocenę przydatności estru do dalszej eksploatacji. Grupa druga zawiera pomiary uzupełniające, które wykonywane są z mniejszą częstotliwością niż pomiary rutynowe. W przypadku znaczącego pogorszenia właściwości obejmujących testy rutynowe, zaleca się zwiększenie częstotliwości przeprowadzania badań uzupełniających. Natomiast badania ujęte w grupie trzeciej należą do badań specjalistycznych, które wykonuje się tylko w szczególnych przypadkach np. do określania kompatybilności estru naturalnego z danym urządzeniem oraz sprawdzenia czy jego właściwości spełniają wymagania związane

z ochroną środowiska. W tablicy 2.6 zaprezentowano rodzaje badań wykonywanych w ramach poszczególnych testów.

Tablica 2.5. Wartości kryterialne poszczególnych właściwości estru naturalnego po wypełnieniu kadzi nowego transformatora przed jego uruchomieniem [4]

Właściwość	Najwyższe napięcie urządzenia		
	$\leq 72,5 \text{ kV}$	$72,5 \text{ kV} - 170 \text{ kV}$	$> 170 \text{ kV}$
Wygląd, -	jasny, wolny od osadów		
Barwa wg ISO 2049, -	$< 2,0$		
Napięcie przebicia, kV	> 55	> 60	> 60
Zawartość wody, ppm	< 200	< 150	< 100
Liczba kwasowa, mg KOH/g	$< 0,08$	$< 0,08$	$< 0,08$
Współczynnik strat dielektrycznych dla 90°C , %	$< 0,07$	$< 0,07$	$< 0,07$
Gęstość dla 20°C , g/cm^3	< 1		
Lepkość dla 40°C , mm^2/s	< 50		
Temperatura palenia par, $^\circ\text{C}$	> 300		
Temperatura zapłonu par, $^\circ\text{C}$	> 250		
Całkowita zawartość gazów rozpuszczonych, $\%/\mu\text{l/l}$	$< 1,5$		
Całkowita zawartość PCB, ppm	Niewykrywalne		

Tablica 2.6. Testy diagnostyczne dla estru naturalnego wykonywane podczas jego eksploatacji w transformatorze [4]

Grupa	Właściwość
Grupa 1 – testy rutynowe	Barwa i wygląd
	Napięcie przebicia
	Zawartość wody
	Lepkość
	Liczba kwasowa
	Współczynnik strat dielektrycznych
	Analiza gazów rozpuszczonych w oleju
Grupa 2 – testy uzupełniające	Temperatura palenia
	Napięcie międzyfazowe
	Gęstość
Grupa 3 – testy specjalistyczne	Temperatura zapłonu par
	Temperatura płynięcia
	Zawartość antyoksydantów
	Zawartość cząstek stałych
	Kompatybilność i mieszalność
	Kompatybilność w kontekście <i>retrofillingu</i>

W zależności od wartości jakie przyjmują wyżej opisane właściwości estru naturalnego, norma [4] określa jego stan jako dobry, średni lub słaby. Ponadto w przypadku pogorszenia jakości estru, rekomendowane są odpowiednie działania zapobiegawcze. W tablicy 2.7

przedstawiono wartości kryterialne dla estru naturalnego będącego w eksploatacji w transformatorach mocy o napięciu powyżej 170 kV i poniżej 400 kV [4].

Tablica 2.7. Wartości kryterialne dla estru naturalnego w trakcie eksploatacji w transformatorach o napięciu znamionowym powyżej 170 kV i poniżej 400 kV [4]

Właściwość	Stan estru naturalnego			Rekomendowane działanie
	Dobry	Średni	Słaby	
Barwa i wygląd	Jasna bez widocznych osadów	Ciemniejsza niż barwa świeżego oleju, widoczne zmętnienie		Zgodnie z zaleceniami wyników badań
Napięcie przebicia, kV	> 60	50 – 60	< 50	Stan średni: częstsze kontrole, badanie innych właściwości takich jak zawartość wody, cząstki stałe, współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność, liczba kwasowa. Stan słaby: regeneracja oleju lub wymiana cieczy w przypadku, gdy inne testy wykazują duże zezarzenie estru.
Zawartość wody, ppm	< 100	100 – 300	> 300	Stan średni: częstsze kontrole, badanie innych właściwości takich jak napięcie przebicia, cząstki stałe, współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność, liczba kwasowa. Stan słaby: sprawdzić źródło zawilgocenia, wymiana oleju lub odzysk oleju po procesie suszenia. Należy wziąć pod uwagę ilość wody zgromadzonej w izolacji stałej.
Liczba kwasowa, mg KOH/g	< 0,3	0,3 – 0,5	> 0,5	Stan średni: częstsze kontrole, kontrola obecności osadów i zawartości wody. Sprawdzenie szczelności transformatora. Stan słaby: regeneracja oleju lub wymiana cieczy w przypadku, gdy inne testy wykazują duże zezarzenie estru.
Współczynnik strat dielektrycznych, %	< 15	15 – 30	> 30	Stan średni: częstsze kontrole, kontrola zawartości wody i liczby kwasowej. Stan słaby: regeneracja oleju lub wymiana cieczy w przypadku gdy inne testy wykazują duże zezarzenie estru.
Zawartość dodatków antyoksydacyjnych, %	> 70 wartości początkowej	30 – 70 wartości początkowej	< 30 wartości początkowej	Stan średni: częstsze kontrole, kontrola wzrostu lepkości. Stan słaby: kontakt z producentem estru w celu uzupełnienia inhibitorów starzenia, ustalenie przyczyny ubytku.

Lepkość dla 40°C, mm ² /s	wzrost o mniej niż 10 % ponad wartość początkową	wzrost o 10 – 15 % względem wartości początkowej	wzrost o ponad 15 % względem wartości początkowej	Stan średni: kontrola szczelności transformatora, badanie zawartości inhibitorów starzenia. Stan słaby: ustalenie przyczyny wzrostu lepkości, regeneracja oleju lub wymiana cieczy w przypadku, gdy inne testy wykazują duże zestarzenie estru.
Temperatura palenia par, °C	≥ 300	< 300		Ustalenie przyczyny obniżenia temperatury i rozważenie czy kontynuacja eksploatacji cieczy jest zgodna z wytycznymi dotyczącymi bezpieczeństwa.
Temperatura zapłonu par, °C	≥ 250	< 250		
Napięcie międzyfazowe, mN/ m	> 20	14 – 20	< 14	Stan średni: kontrola szczelności transformatora, badanie zawartości inhibitorów starzenia. Stan słaby: ustalenie przyczyny wzrostu lepkości, regeneracja oleju lub wymiana cieczy w przypadku, gdy inne testy wskazują na duże zestarzenie estru.

2.3.5. Właściwości estru naturalnego na tle wybranych cieczy elektroizolacyjnych

Ciecze elektroizolacyjne stosowane w transformatorach energetycznych różnią się między sobą budową chemiczną, a to z kolei różnicuje je pod względem właściwości fizycznych, chemicznych i dielektrycznych [53]. Obecność wiązań wodorowych, wiązań nasyconych i nienasyconych, jak również długość łańcucha węglowodorowego silnie determinują właściwości danej cieczy. Estrы naturalne wykazują szereg zalet wobec pozostałych cieczy stosowanych w transformatorach, jednak jedną z ich głównych wad jest wysoka lepkość kinematyczna. Właściwość ta ma ogromne znaczenie dla chłodzenia uzwojeń i rdzenia transformatora. Zbyt duża lepkość cieczy może doprowadzić do niebezpiecznego wzrostu temperatury w kadzi transformatora na skutek nieefektywnego transportu ciepła. W tabelicy 2.8 przedstawiono wartości lepkości wybranych cieczy elektroizolacyjnych dla czterech wartości temperatury. Z analizy danych wynika, że nie tylko estrы naturalne, lecz również inne ciecze alternatywne dla oleju mineralnego wykazują wyższą lepkość, która ulega obniżeniu wraz ze wzrostem temperatury [2].

Jak już zostało wspomniane, wyższa wartość lepkości może utrudniać efektywne chłodzenia rdzenia i uzwojeń transformatora. Z danych literaturowych wynika, że odprowadzanie ciepła na drodze konwekcji nie jest tak skuteczne dla estrów naturalnych jak w przypadku oleju mineralnego, przez co transformatory wypełnione estrami naturalnymi powinny mieć zapewnioną większą wydajność obiegu chłodzącego [38].

Tablica 2.8. Lepkość kinematyczna w zależności od temperatury dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych [2, 54]

Temperatura, °C	Lepkość kinematyczna [mm ² /s]				
	Ester naturalny	Ester syntetyczny	Olej mineralny	Olej silikonowy	GTL
0	207	240	38	86	-
20	78	70	22	54	-
40	36	28	9	39	10
100	8	5	3	15	-

Z lepkością cieczy elektroizolacyjnej wiąże się jej temperatura płynięcia. Jest to wartość temperatury, przy której cyrkulacja cieczy w kadzi transformatora ustaje. Temperatura płynięcia estru naturalnego podobnie jak lepkość zależy od ilości wiązań podwójnych między węglami w łańcuchu węglowodorowym. Im więcej tych wiązań, tym ciecz wolniej przechodzi ze stanu ciekłego w ciało stałe. W tablicy 2.9 zawarto wartości tej temperatury dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych [2].

Tablica 2.9. Porównanie wartości temperatury płynięcia dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych [2, 54]

Właściwość	Ester naturalny	Olej mineralny	Ester syntetyczny	Olej silikonowy	GTL
Temperatura płynięcia, °C	-21	-50	-60	≤ -50	-45

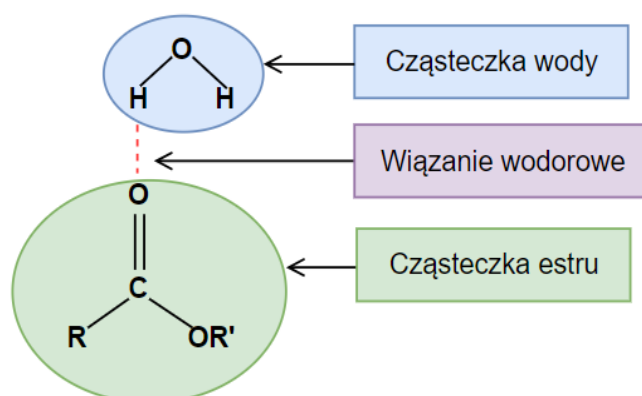
Z danych przedstawionych w powyższej tablicy wynika, że estry naturalne charakteryzują się znacznie wyższą temperaturą płynięcia względem oleju mineralnego jak również pozostałych cieczy alternatywnych. Z tego powodu zaleca się, aby estry naturalne nie były stosowane jako ciecze elektroizolacyjne w klimacie polarnym. Niemniej jednak istnieją związki chemiczne, których dodatek poprawia tę właściwość [2].

Szczególnym atutem estrów naturalnych jest bardzo wysoka temperatura zapłonu i palenia par, co sprawia, że transformatory wypełnione tą cieczą charakteryzują się znacznie większym bezpieczeństwem pożarowym w stosunku do jednostek izolowanych olejem mineralnym [2]. Wyższe wartości temperatury zapłonu i palenia par dla estrów w porównaniu do oleju mineralnego wynikają z ich większej masy cząsteczkowej oraz z możliwości tworzenia wiązań wodorowych przez te płyny. Te czynniki powodują wzrost energii potrzebnej do zainicjowania zapłonu i podtrzymywania palenia par. W tablicy 2.10 zostały przedstawione wartości temperatury zapłonu i palenia par dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych.

Tablica 2.10. Porównanie wartości temperatury zapłonu i palenia par
wybranych cieczy elektroizolacyjnych [2, 54]

Właściwość	Ester naturalny	Ester syntetyczny	Olej mineralny	Olej silikonowy	GTL
Temperatura zapłonu par, °C	>300	>300	160 – 170	>250	191
Temperatura palenia par, °C	>350	>350	170 – 180	>300	-

Poza wymienionymi powyżej właściwościami, struktura chemiczna cieczy elektroizolacyjnych wpływa na rozpuszczalność wody. Estry, zarówno naturalne jak i syntetyczne, charakteryzują się znacznie wyższą rozpuszczalnością wody niż oleje mineralne. Zjawisko to jest związane z obecnością grupy estrowej -COO w każdej cząsteczce estru, co nadaje mu charakter polarny i ułatwia rozpuszczanie w nim wody. Na rysunku 2.10 został przedstawiony mechanizm wiązania wody przez ester. W grupie estrowej -COO jeden atom tlenu posiada dwie pary elektronowe, dzięki którym możliwe jest utworzenie wiązania wodorowego z atomem wodoru cząsteczki wody.



Rys. 2.10. Wiązanie wodorowe między cząsteczką estru a cząsteczką wody;
opracowano na podstawie [2]

Graniczna rozpuszczalność wody w cieczy elektroizolacyjnej ma również związek z temperaturą. Wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do wzrostu granicznego nasycenia oleju wodą. Zależność opisującą rozpuszczalność wody w cieczy elektroizolacyjnej w zależności od temperatury wyraża się wzorem:

$$\log S(T) = A - \frac{B}{T} \quad (2.1)$$

gdzie:

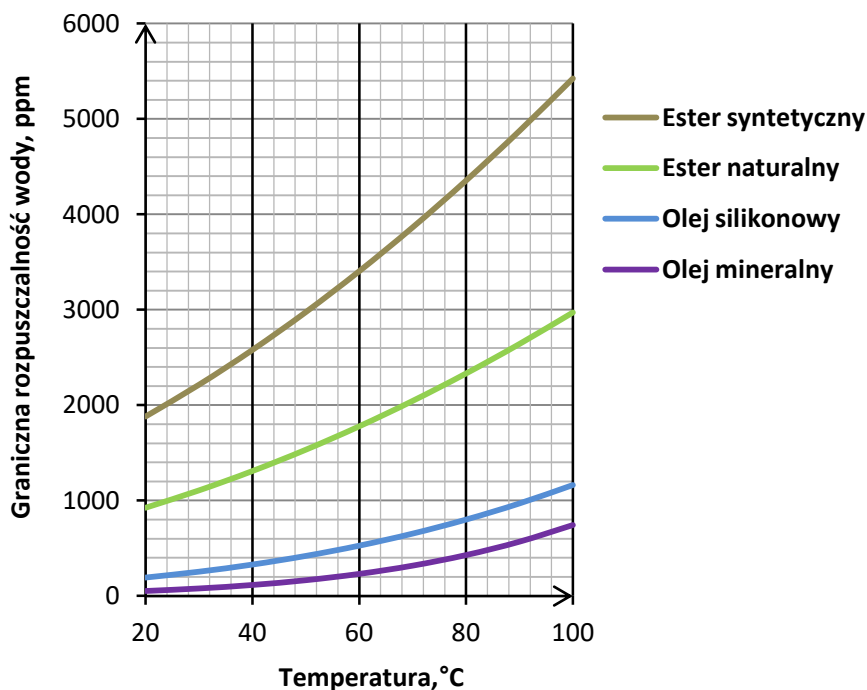
- S – graniczna rozpuszczalność wody dla danej temperatury cieczy, ppm
- A, B – współczynniki liczbowe charakterystyczne dla danej cieczy elektroizolacyjnej, -
- T – temperatura, K.

Graniczna rozpuszczalność wody zwiększa się wraz ze wzrostem ilości wiązań estrowych w cząsteczce. Największa ich liczba jest w estrze syntetycznym, co przekłada się na najwyższą graniczną rozpuszczalność wody w tej cieczy. W tabelicy 2.11 przedstawiono korelację między ilością wiązań estrowych a rozpuszczalnością wody w wybranych cieczach elektroizolacyjnych [2] oraz wartości współczynników A i B dla każdej z nich [55].

Tablica 2.11. Graniczne nasycenie wodą wybranych cieczy elektroizolacyjnych w korelacji z liczbą polarnych wiązań estrowych [2, 55]

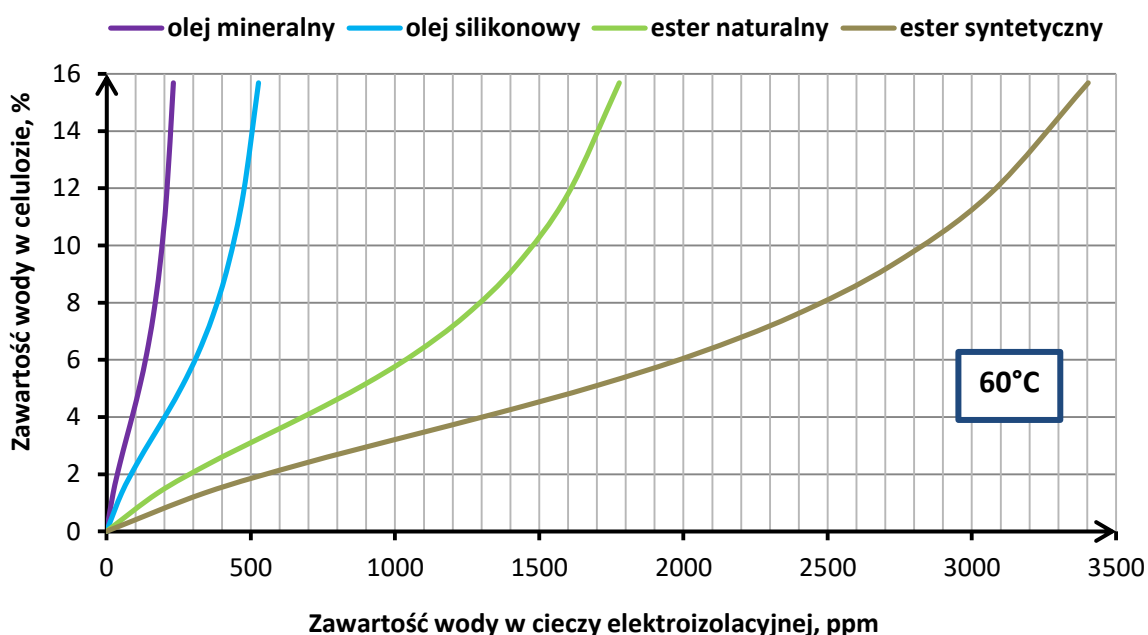
Ciecz elektroizolacyjna	Liczba wiązań estrowych w cząsteczce [2]	Graniczna rozpuszczalność wody w cieczy o temperaturze 20 °C, ppm obliczono na podstawie danych z [55]	Współczynniki [55]	
			A	B
Ester naturalny	3	924	5,33	693
Ester syntetyczny	4	1880	5,42	629
Olej silikonowy	0	192	5,93	1069
Olej mineralny	0	52	7,09	1574

Oleje mineralne nie posiadają w swojej strukturze chemicznej wiązań polarnych, natomiast dominujący udział mają niepolarne łańcuchy węglowodorowe, co utrudnia wiązanie wody przez olej. Mimo tego, rozpuszczanie wody w niewielkim stopniu w oleju mineralnym możliwe jest z powodu obecności związków aromatycznych, które są polarne. Na rysunku 2.11 przedstawiono zależność rozpuszczalności wody w wybranych cieczach elektroizolacyjnych w funkcji temperatury. Charakterystyki zostały sporządzone w wykorzystaniu wzoru 2.1 oraz wartości współczynników A i B podanych w tabelicy 2.11.



Rys. 2.11. Graniczna rozpuszczalność wody w wybranych cieczach elektroizolacyjnych w funkcji temperatury; opracowano na podstawie [55]

Wysoka graniczna rozpuszczalność wody w estrze naturalnym oraz jej znaczny wzrost wraz z temperaturą ma szereg zalet. Biorąc pod uwagę fakt, że pomiędzy izolacją celulozową a cieczą wypełniającą każdą transformatora ustala się dla danej temperatury równowaga zawilgocenia, to wyższa rozpuszczalność wody w estrze naturalnym umożliwia „osuszanie” izolacji celulozowej. Ze względu na niską rozpuszczalność wody w oleju mineralnym efekt osuszania izolacji celulozowej jest niewielki. Osuszanie izolacji stałej spowalnia proces jej degradacji. Na rysunku 2.12 przedstawiono krzywe równowagi zawilgocenia między izolacją celulozową a różnymi rodzajami cieczy elektroizolacyjnych wypełniającymi każdą transformatora.



Rys. 2.12. Krzywe równowagi zawilgocenia dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych, dla temperatury 60 °C; opracowano na podstawie [55, 56]

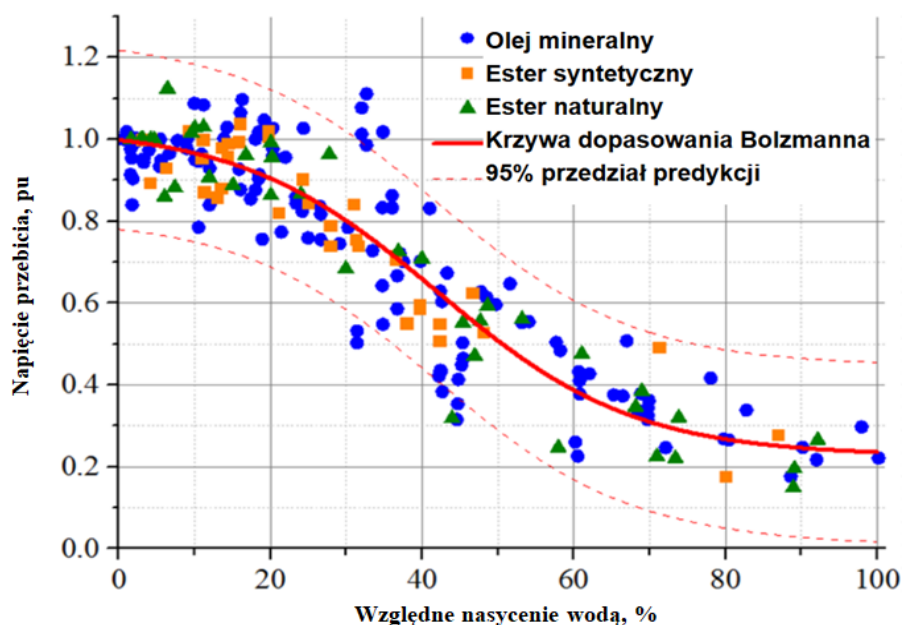
W praktyce, do oceny stopnia zawilgocenia izolacji ciekłej przydatne jest pojęcie względnego nasycenia cieczy wodą, które odnosi się do ilości wody obecnej w oleju izolacyjnym w stosunku do maksymalnej ilości, jaką olej może wchłonąć w danej temperaturze. Wzór (2.2) opisuje tę zależność.

$$RS = \frac{WCO}{S} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

gdzie:

- RS – względne nasycenie cieczy wodą, %
- WCO – zawartość wody w oleju, ppm
- S – graniczna rozpuszczalność wody dla danej temperatury cieczy, ppm

Względne nasycenie cieczy wodą wpływa na wartość napięcia przebicia tej cieczy. Ze względu na znacznie wyższą rozpuszczalność wody w estrze naturalnym w porównaniu do oleju mineralnego, przy tym samym poziomie wilgotności względnej obu cieczy, zawartość wody w estrze będzie znacznie wyższa niż w oleju mineralnym. Nie wpływa to jednak na pogorszenie napięcia przebicia cieczy elektroizolacyjnej. Na rysunku 2.13 przedstawiono wpływ względnego nasycenia wodą w wybranych cieczach elektroizolacyjnych na ich napięcie przebicia.



Rys. 2.14. Napięcie przebicia dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych w funkcji względnego nasycenia cieczy wodą [57]

Z danych przedstawionych na rysunku 2.14 wynika, że wraz ze wzrostem względnego nasycenia cieczy wodą dochodzi do spadku napięcia przebicia niezależnie od rodzaju cieczy elektroizolacyjnej. Należy zauważyć jednak, że najlepsze dopasowanie do krzywej Boltzmanna odnotowuje się dla estru syntetycznego oraz naturalnego praktycznie dla całego zakresu poziomów względnego nasycenia tych cieczy wodą. Oznacza to, że napięcie przebicia zmienia się w sposób przewidywalny wraz ze wzrostem wilgotności względnej. Natomiast w przypadku oleju mineralnego obserwuje się większe rozrzuty wartości napięcia przebicia przy wzroście wilgotności względnej, a to jest dowodem na to, że napięcie przebicia tej cieczy zmienia się w mniej przewidywalny sposób.

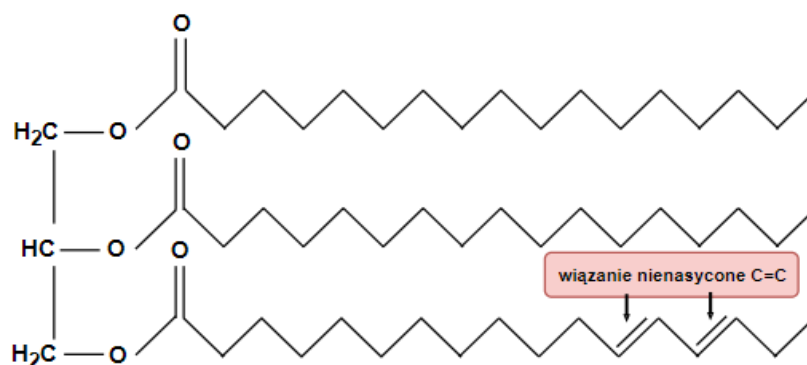
W kolejnej tablicy 2.14 przedstawiono wartości współczynnika strat dielektrycznych oraz wartości przenikalności elektrycznej dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych.

Tablica 2.14. Porównanie wartości współczynnik strat dielektrycznych oraz przenikalności elektrycznej dla wybranych cieczy elektroizolacyjnych [2]

Właściwość	Ester naturalny	Ester syntetyczny	Olej silikonowy	Olej mineralny
Współczynnik strat dielektrycznych dla 90 °C, -	0,005	<0,006	<0,001	<0,002
Przenikalność elektryczna dla 20 °C, -	3,2	3,2	2,7	2,2

Estry naturalne charakteryzują się nieco wyższą wartością współczynnika strat dielektrycznych niż olej mineralny. Fakt ten wpływa na ilość wydzielonego ciepła do oleju podczas przepływu prądu przemiennego przez olej. Z kolei wyższa wartość przenikalności elektrycznej niż dla oleju mineralnego stanowi zaletę tych cieczy. Wartość przenikalności elektrycznej estru naturalnego jest zbliżona do wartości przenikalności elektrycznej papieru celulozowego, dzięki czemu zastosowanie estrów naturalnych zapewnia bardziej równomierny rozkład natężenia pola elektrycznego w układzie papier-ciecz elektroizolacyjna. Jest to korzystne zjawisko, gdyż pozwala na zapewnienie wyższej wartości napięcia przebicia estru dla określonej konfiguracji elektrod i izolacji [2]. Wpływ produktów starzenia cieczy elektroizolacyjnych na wartość przenikalność elektrycznej jest pomijalny. Można zatem uznać, że jest to właściwość praktycznie niezmienna w czasie eksploatacji w transformatorze. Inne właściwości elektryczne, do których należy współczynnik strat dielektrycznych oraz rezystywność są właściwościami silnie zależnymi od zawartości wody, gazów rozpuszczonych oraz od obecności polarnych produktów rozkładu izolacji papierowo-olejowej.

Poza właściwościami elektrycznymi, które odgrywają istotną rolę z punktu widzenia eksploatacji transformatora, należy jeszcze uwzględnić stabilność oksydacyjną cieczy elektroizolacyjnych. Pojęcie stabilności oksydacyjnej jest opisywane jako oporność cieczy na aktywację procesów utleniania cieczy. Wysoka lub też niska wrażliwość na czynniki powodujące utlenianie jest determinowana strukturą chemiczną danej cieczy. Ciecze o niskiej energii aktywacji procesów utleniania są rekomendowane do zastosowań w transformatorach „nieoddychających” w celu minimalizowania prawdopodobieństwa inicjacji procesów utleniania. Przykładem tego typu cieczy są właśnie estry naturalne. Ich niska stabilność oksydacyjna w porównaniu do oleju mineralnego wynika z obecności wiązań nienasyconych w łańcuchu węglowodorowym. Na rysunku 2.15 zaznaczono wiązania nienasycone w cząsteczce estru naturalnego, które podlegają procesowi utleniania. Proces ten skutkuje zamianą tych wiązań w wiązania nasycone, które z kolei powodują wzrost lepkości cieczy. Jest to zjawisko niepożądane ze względu na pogorszenie warunków chłodzenia transformatora [58, 59].



Rys. 2.15. Wiązanie nienasycone w cząsteczce estru naturalnego, opracowano na podstawie [2]

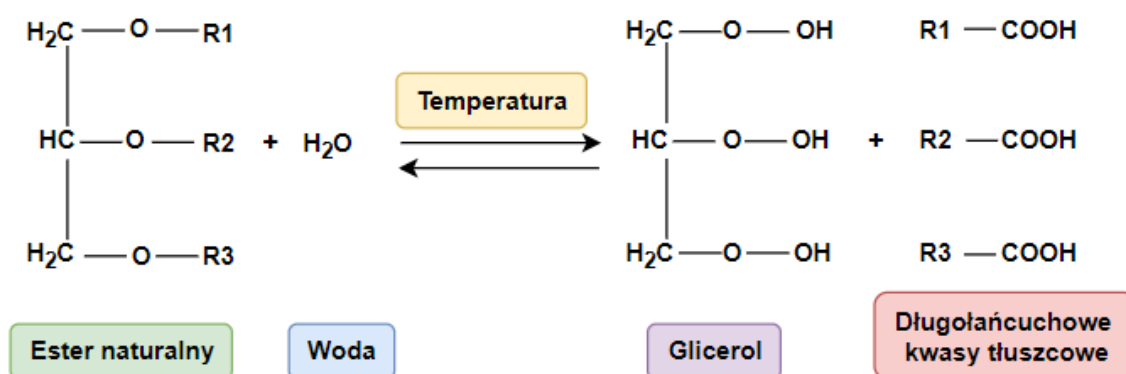
Wraz ze wzrostem ilości wiązań podwójnych w łańcuchu tłuszczowym estru naturalnego maleje jego stabilność oksydacyjna. Do niestabilnych oksydacyjnie kwasów tłuszczowych w strukturze estru należą m. in. kwas oleinowy, linolowy i linolenowy. Kwas linolenowy zawiera aż 3 wiązania nienasycone, co czyni go najmniej stabilnym kwasem spośród wymienionych. Natomiast kwasy tłuszczowe, których łańcuch węglowodorowy składa się z wiązań nasyconych między sąsiednimi atomami węgla, uznawane są za stabilne oksydacyjnie. Przykładami takich kwasów tłuszczowych są kwas stearynowy, palmitynowy czy mirystynowy. Z drugiej strony ester naturalny wyprodukowany na bazie nasyconych kwasów tłuszczowych charakteryzuje się niezadowalającym poziomem lepkości. Najwyższą stabilnością oksydacyjną charakteryzują się oleje silikonowe. Proces utleniania tych cieczy przebiega bardzo wolno i rozpoczyna się dopiero powyżej temperatury 175 °C. W wyniku tego procesu ciecz ulega polimeryzacji, co objawia się zjawiskiem żelowania i wzrostem lepkości tych cieczy. Proces ten jednak nie prowadzi do produkcji szkodliwych produktów starzenia oraz szlamów. Nieco mniejszą stabilność oksydacyjną niż oleje silikonowe wykazują oleje mineralne. Powyżej temperatury 105 °C ciecze te tworzą lotne związki i zaczynają się utleniać. Prowadzi to do szeregu negatywnych skutków, takich jak produkcja szlamów, kwasów organicznych, które pogarszają właściwości dielektryczne tej cieczy. Jednak należy podkreślić, że podatność olejów mineralnych na proces utleniania jest nadal mniejsza niż dla estrów naturalnych [2].

3. Problematyka starzenia estru naturalnego i materiałów celulozowych

3.1. Procesy starzenia estru naturalnego

Estry naturalne w trakcie eksploatacji transformatorów narażone są na działanie takich czynników jak woda, tlen oraz wysoka temperatura, które inicjują procesy starzenia. W mniejszym stopniu ciecz te narażone są na degradację wynikającą z energii promieniowania słonecznego z uwagi na fakt, że znajdują się w kadzi transformatora. Wymienione czynniki powodują procesy starzenia estru naturalnego takie jak hydrolizę, oksydację i fotooksydację. W następstwie tych procesów dochodzi do zmiany struktury chemicznej estrów, jak również generacji różnych produktów starzenia.

Proces hydrolizy estrów naturalnych stanowi jeden z dominujących mechanizmów starzenia tych cieczy. Hydroliza jest reakcją chemiczną polegającą na rozpadzie cząsteczki estru na glicerol oraz długołańcuchowe kwasy karboksylowe pod wpływem działania wody przy odpowiednio wysokiej temperaturze [60]. Reakcja hydrolizy jest procesem odwracalnym [61]. Na rysunku 3.1 przedstawiono przebieg tej reakcji.

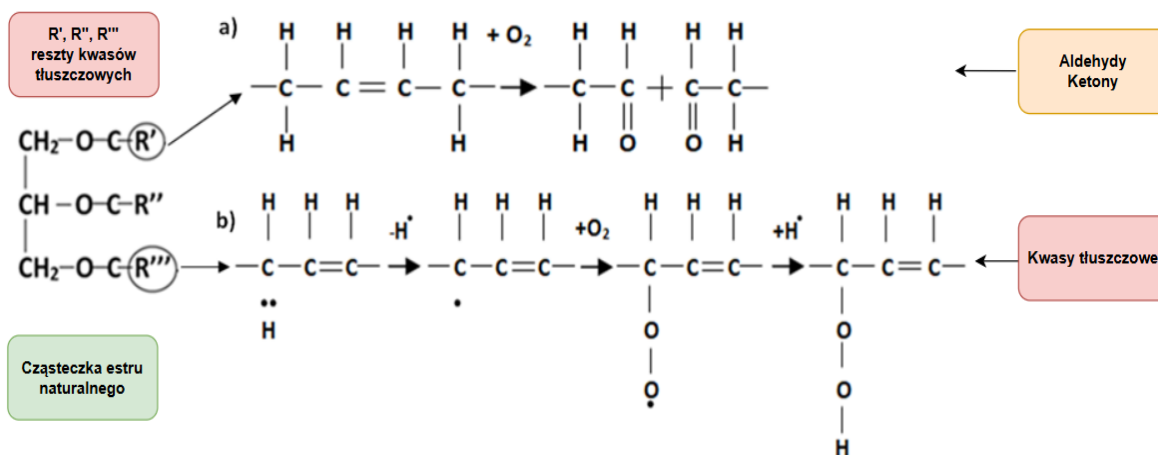


Rys. 3.1. Reakcja hydrolizy estru naturalnego; opracowano na podstawie [62]

Proces hydrolizy prowadzi do wzrostu liczby kwasowej estru naturalnego, który wynika z powstawania długołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Łańcuch węglowodorowy tych kwasów zawiera od 13 do 22 atomów węgla. Ze względu na znaczny udział łańcucha węglowodorowego w cząsteczce w stosunku do długości grupy funkcyjnej kwasów karboksylowych $-\text{COOH}$, kwasy te określane są jako słabe. Długołańcuchowe kwasy tłuszczowe mogą w pewnych warunkach ulegać reakcji transestryfikacji [63] z materiałami celulozowymi. Proces transestryfikacji kwasów zachodzi z grupą hydroksylową przy szóstym atomie węgla w reszcie β -d-glikozowej. Chroni to grupy hydroksylowe przed procesem utleniania, co spowalnia proces degradacji materiałów celulozowych [64]. Proces hydrolizy ma szczególne znaczenie dla zmniejszania poziomu zawilgocenia izolacji celulozowej. Po przereagowaniu wody rozpuszczonej w estrze naturalnym, woda zawarta w izolacji celulozowej migruje do estru, aż do momentu ustalenia równowagi zawilgocenia pomiędzy

tymi materiałami izolacyjnymi, co powoduje zmniejszenie zawartości wody w izolacji stałej transformatora [60].

Drugi mechanizm starzenia estru naturalnego, tj. proces utleniania, zachodzi w obrębie struktury chemicznej reszt kwasowych (rys. 3.2) z udziałem tlenu cząsteczkowego lub według mechanizmu rodnikowego również przy udziale tlenu.

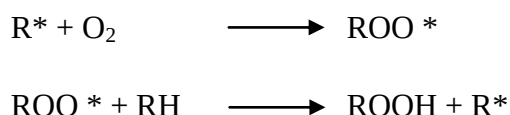


Rys. 3.2. Mechanizmy utleniania reszt kwasowych w estrze naturalnym; a) proces utleniania reszty kwasowej R' z udziałem tlenu, b) rodnikowy mechanizm utleniania reszty kwasowej R'' ; opracowano na podstawie [65, 66]

Utlenianie reszt kwasów tłuszczowych tylko z udziałem tlenu (3.2.a) prowadzi do wysycania wiązań nienasyconych tj. wiązań podwójnych pomiędzy sąsiednimi atomami węgla w resztach kwasów tłuszczowych [66]. Wysycanie tych wiązań powoduje wzrost liczby wiązań nasyconych, które zwiększają lepkość estru. Ponadto słaba natura wiązania podwójnego powoduje, że przy odpowiedniej temperaturze wiązanie to może ulec rozerwaniu w kontakcie z tlenem [58]. Objawia się to skróceniem długości łańcucha reszt kwasowych w cząsteczce estru naturalnego poprzez odłączeniem fragmentu reszty kwasowej. Odłączone fragmenty mogą formować aldehydy lub ketony, które określane są jako wtórne produkty utleniania [44, 67]. Powstają również krótko (SCFA – z ang. *short-chain fatty acids*) i średniołańcuchowe (MCFA – z ang. *medium-chain fatty acids*) kwasy tłuszczowe. Kwasy krótkołańcuchowe zawierają od 1 do 6 atomów węgla w cząsteczce, natomiast kwasy średniołańcuchowe zawierają od 7 do 12 atomów węgla [68, 69]. Kwasy te są znacznie bardziej reaktywne niż kwasy długołańcuchowe ze względu na mniejszy stosunek długości łańcucha węglowodorowego do długości grupy kwasowej. Możliwe jest również łączenie krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych odłączonych z łańcuchów kwasów tłuszczowych, wynikiem czego jest powstanie związków o wyższej masie cząsteczkowej. Dochodzi wówczas do polimeryzacji oksydacyjnej [70].

Drugi mechanizm starzenia oksydacyjnego przebiega w obecności rodników. Stres elektryczny prowadzi do wybijania wolnych elektronów z powierzchni metali, które powodują rozpad słabych wiązań kowalencyjnych. Swobodne elektrony obecne w ciekłej izolacji są przyspieszane w polu elektrycznym. W wyniku zderzeń tych elektronów

z cząsteczką oleju dochodzi do jej wzbudzenia, co czyni ją niestabilną. W trakcie powrotu tej cząsteczki do stanu podstawowego uwalniana jest energia, która powoduje rozpad słabych wiązań i generację pary wolnych rodników. Obecność wolnych rodników inicjuje rodnikowy mechanizm utleniania estru [63]. Następnie, tj. w etapie propagacji, wolny rodnik R^* reaguje z tlenem, tworząc wolny rodnik nadtlenkowy, który może przyłączać wodór z innych cząsteczek estru, w wyniku czego generowany jest nowy wolny rodnik. Następnie proces ten jest powtarzany. Schemat tych reakcji został przedstawiony na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Schemat etapu propagacji w rodnikowym mechanizmie utleniania estru [63]

Nadtlenki powstałe na tym etapie określane są jako pierwotne produkty utleniania [67]. Natomiast w miejscu oderwania się atomu wodoru, atom węgla przyłącza tlen cząsteczkowy, tworząc kolejny rodnik, do którego ostatecznie zostaje dołączony atom wodoru (rys. 3.2b) [66]. Dokładny mechanizm leżący u podstaw tego procesu pozostaje nieznany, ale jego występowanie jest zwykle przypisywane tlenowi singletowemu, fotouczulaczom lub zanieczyszczeniom w oleju [71]. Do fotouczulaczy w estrach naturalnych tj. substancji, które pochłaniają energię światła słonecznego, można zaliczyć karotenoidy, tokoferole czy fenole.

Wczesną oznaką procesu utleniania jest pojawienie się produktów rozkładu estru i powstania na jego powierzchni cienkiej powłoki. Jednym z następstw utleniania estru naturalnego jest jego polimeryzacja i następnie żelowanie [44, 72], w wyniku którego ciecz traci płynność i zdolność transportu ciepła [73]. Należy jednak zaznaczyć, że krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe pojawiające się w końcowej fazie utleniania nie są tak agresywne dla izolacji celulozowej jak kwasy organiczne generowane w trakcie starzenia oleju mineralnego. Ponadto w procesie utleniania estru naturalnego nie dochodzi do produkcji szlamów, tak jak to ma miejsce w przypadku starzenia oleju mineralnego [44, 58].

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że proces utleniania estru naturalnego może być katalizowany poprzez jego kontakt z metalami takimi jak miedź czy żelazo [70]. Metale te obniżają energię aktywacji procesu utleniania, co oznacza, że potrzebna jest mniejsza energia konieczna do wygenerowania rodnika. Ponadto metale mogą wchodzić w reakcje chemiczne z cząsteczkami estru, co prowadzi do utworzenia rodnika alkilowego, który może utleniać się do kwasu karboksylowego lub aldehydu [67].

Estry naturalne zawierające wyłącznie nasycone reszty kwasów tłuszczowych charakteryzują się wysoką odpornością na utlenianie. W miarę wzrostu liczby wiązań nienasyconych w resztach kwasów tłuszczowych odporność ta się zmniejsza [2, 64]. Z uwagi na fakt, że proces utleniania estrów naturalnych prowadzi do zmniejszenia liczby wiązań

podwójnych w łańcuchu reszt kwasowych, lepkość estrów naturalnych wzrasta w tym procesie.

3.2. Procesy starzenia izolacji papierowej

W czasie eksploatacji transformatora materiały celulozowe podlegają różnym rodzajom starzenia. Ze względu na rodzaj czynnika powodującego proces starzenia wyróżnia się [20]:

- a) starzenie cieplne – wywołane długotrwałym działaniem podwyższonej temperatury
- b) starzenie elektryczne – związane z wpływem naprężeń elektrycznych i wynikających z nich innych czynników starzenia, takich jak podwyższona temperatura, wyładowania niezupełne oraz zjawiska elektrokinetyczne. Zjawiska te powodują z kolei:
 - starzenie jonizacyjne – wywołane wyładowaniami niezupełnymi,
 - starzenie elektrochemiczne – związane z oddziaływaniem procesów dysocjacji oraz elektrolizy zachodzących w materiałach izolacyjnych.

Wymienione mechanizmy starzenia materiałów celulozowych występują na ogół jednocześnie ze względu na symultaniczne oddziaływanie narażeń elektrycznych oraz ich cieplnych skutków [20].

Zasadniczym czynnikiem powodującym starzenie materiałów celulozowych jest temperatura. Starzenie cieplne materiałów celulozowych prowadzi do procesu oksydacji, hydrolizy oraz pirolizy [74]. Oprócz tego, oddziaływanie wysokiej temperatury powoduje wydzielania gazów takich jak wodór czy węglowodory o małych masach cząsteczkowych [20]. Proces utleniania celulozy zachodzi w obecności tlenu i może zostać zainicjowany już przy temperaturze bliskiej 60 °C [74]. Energia potrzebna do zainicjowania tego procesu wynosi od 50 kJ/mol do 65 kJ/mol [75]. Największą wydajność tego procesu obserwuje się w temperaturze 125 °C [74]. Przy tej temperaturze grupy hydroksylowe -OH α -celulozy utleniają się, jednak na tym etapie nie dochodzi do rozerwania cząsteczek celulozy. Najbardziej wrażliwe na utlenianie są pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe, występujące przy szóstym atomie węgla w reszcie β -d-glikozowej, a to z kolei przyczynia się do tworzenia aldehydów, które w obecności tlenu szybko przekształcają się w kwasy karboksylowe. Natomiast utlenianie drugorzędowych grup -OH prowadzi do generacji ketonów lub aldehydów. Podczas każdej reakcji utleniania grup wodorotlenowych zawsze pojawia się woda, która przyspiesza proces zrywania mostków tlenowych pomiędzy resztami β -d-glikozowymi.

Obecność wody w izolacji stałej w połączeniu z wysoką temperaturą inicjuje kolejny proces starzeniowy – hydrolizę. Energia aktywacji tego procesu wynosi od 115 kJ/mol do 130 kJ/mol [75]. Proces ten prowadzi do podziału cząsteczki celulozy w miejscu mostka tlenowego, co skutkuje zmniejszeniem stopienia polimeryzacji celulozy DP (z ang. *degree of polymerization*). Rozpad łańcucha celulozy stopniowo prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej materiałów celulozowych [20]. Proces hydrolizy jest katalizowany przez jony wodorowe H^+ , które pochodzą z reakcji dysocjacji kwasów karboksylowych z cząsteczkami wody zawartej w estrze naturalnym [61]. Głównymi

produktami procesu hydrolizy celulozy są związki furanu takie jak 2-furaldehyd (2-FAL), 5-hydroksymetylo 2-furaldehyd (5-HMF) i alkohol 2-furfurylowy (2-FOL) oraz kwasy o niskiej masie cząsteczkowej [5, 76-78]. Wśród tych produktów hydrolizy najbardziej stabilnym chemicznie związkiem jest 2-FAL, dlatego stanowi chemiczny wskaźnik degradacji papieru. Pozostałe związki tj. 5-HMF i 2-FOL są niestabilne i rozkładają się dalej na kwas lewulinowy i mrówkowy [76]. Należy zauważyć, że te kwasy również ulegają dalszym reakcjom. Kwas lewulinowy może tworzyć kwaśny związek polimerowy (znany jako „karmel”), natomiast kwas mrówkowy może ulegać reakcji rozkładu na tlenek węgla i wodę [75].

Trzecią reakcją starzenia izolacji celulozowej jest piroliza. Zachodzi ona przeważnie w transformatorach hermetyzowanych, w których temperatura pewnych fragmentów izolacji sięga 200 °C. Jeśli proces pirolizy zostaje zainicjowany w celulozie o niskim poziomie zawilgocenia, wówczas nie stanowi to zagrożenia, ponieważ prowadzi do odrywania wyłącznie końcowych monomerów łańcucha polimerowego celulozy. W tym procesie powstają bezwodniki typu glukozowego, które nie pogarszają wytrzymałości mechanicznej izolacji ani nie zmniejszają znacząco stopnia polimeryzacji celulozy. Jednak bardzo silne przegrzanie izolacji stalej intensyfikuje reakcję pirolizy, która obejmuje wówczas cały łańcuch polimerowy celulozy. Prowadzi to do rozerwania łańcucha celulozy i w konsekwencji do znacznego zmniejszenia stopnia jej polimeryzacji. Wówczas głównym produktem rozpadu cząsteczki celulozy jest woda. Ponadto powstają produkty rozkładu, do których zaliczają się związki chemiczne tj. 2-furaldehyd, 5-hydroksy-metyl-2-furaldehyd. W ostatnim etapie pirolizy następuje karbonizacja celulozy i powstanie sadzy [74, 79-81].

Starzenie elektryczne obejmuje wyładowania niezupełne, które mogą pojawić się we wtrącinach gazowych we wnętrzu dielektryka i stopniowo drążą kanały w sąsiednich obszarach. Wyładowania prowadzą do wzrostu temperatury w dielektryku, a to z kolei inicjuje proces chemicznego rozpadu wiązań w jego strukturze. Zmiany tego typu powodują wzrost konduktywności oraz strat dielektrycznych. Z kolei starzenie elektrochemiczne wynika ze skutków procesów chemicznych przebiegających w obrębie materiału izolacyjnego pod wpływem długotrwale przyłożonego napięcia. Zjawisko starzenia elektrochemicznego jest inicjowane w obecności wody lub innych czynników wywołujących procesy zbliżone do elektrolizy lub dysocjacji. Oprócz wody, do czynników odpowiedzialnych za te procesy zalicza się jony metaliczne i niemetaliczne, które w kontakcie z dielektrykiem mogą wnikać do jego struktury tworząc kanały drzewiaste lub inicjować reakcje chemiczne z materiałem izolacyjnym, co z kolei prowadzi do zmiany jego właściwości [20].

Głównym wskaźnikiem poziomu zestarzenia izolacji celulozowej obok zawartości 2-FAL, jest stopień polimeryzacji papieru celulozowego. W zależności od wartości stopnia polimeryzacji celulozy stan papieru można określić jako nowy, dobry, średni lub zestarzony. W tablicy 3.1 przedstawiono przedziały wartości stopnia polimeryzacji celulozy dla papierów charakteryzujących się różnym stanem [32].

Tablica 3.1. Stan izolacji stalej w oparciu o stopień polimeryzacji celulozy [32]

Stan materiału	Średni stopień polimeryzacji celulozy
nowy	1000 – 2000
dobry	650 – 1000
średni	350 – 650
zestarzony	< 350

3.3. Starzenie izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym na tle innych cieczy

Proces starzenia izolacji celulozowej przebiega w sposób zróżnicowany w zależności od rodzaju cieczy zastosowanej do jej impregnacji. Ponieważ zawartość wody w papierze oraz temperatura pracy mają istotny wpływ na tempo degradacji włókien celulozowych, kluczowe znaczenie mają właściwości fizykochemiczne cieczy impregnującej, w szczególności jej rozpuszczalność wody oraz lepkość i przewodność cieplna. Parametry te determinują zarówno podział wody pomiędzy izolacją ciekłą i stałą, a także zdolność medium do transportu ciepła. Dodatkowo, produkty degradacji powstające w trakcie starzenia cieczy elektroizolacyjnych mogą wchodzić w reakcje z materiałami celulozowymi, intensyfikując proces ich starzenia i wpływając na obniżenie parametrów wytrzymałościowych izolacji.

Spośród cieczy elektroizolacyjnych dostępnych na rynku, najniższą rozpuszczalnością wody charakteryzują się oleje mineralne i silikonowe [2], zatem ich zdolność do przejmowania wody z izolacji celulozowej w sytuacji wzrostu temperatury układu izolacyjnego jest niewielka. Z kolei biorąc pod uwagę wysoką rozpuszczalność wody w estrze naturalnym i syntetycznym [2], izolacja celulozowa impregnowana tymi cieczami może być sukcesywnie osuszana na drodze migracji wody do estru. Wysoka rozpuszczalność wody w estrach ma zatem pozytywny wpływ na kondycję papieru celulozowego [76, 82, 83]. Należy jednak pamiętać, że w przypadku transformatorów „wolno oddychających” wysoka rozpuszczalność wody w cieczy elektroizolacyjnej może być również przyczyną szybszego zawilgacania układu izolacyjnego.

Celem oceny wpływu impregnacji estrem naturalnym na stan izolacji celulozowej, w literaturze porównuje się starzenie papieru zaimpregnowanego estrem naturalnym i olejem mineralnym w różnych temperaturach i przy zróżnicowanej początkowej zawartości wody [60, 64, 83-86]. Badania wskazują, że estry naturalne spowalniają spadek stopnia polimeryzacji papieru w porównaniu do oleju mineralnego, choć efekt ten zależy od początkowego zawilgocenia papieru dla początkowych wartości równych 1,7 % i 2,7 %, natomiast przy zawilgoceniu równym 1 % degradacja papieru w temperaturze 120 °C była nieco większa niż przy oleju mineralnym [60, 64, 83-85, 86]. Impregnacja za pomocą estrów naturalnych sprzyja także obniżeniu zawartości wody w papierze, niezależnie od jej początkowego poziomu w tym materiale [60, 86]. Ponadto, starzenie papieru celulozowego zaimpregnowanego estrem naturalnym prowadzi do znacznie wyższego wzrostu liczby kwasowej cieczy, niż w przypadku impregnacji tych materiałów olejem mineralnym. Jednak

produkty degradacji estrów (kwasy o dużej masie cząsteczkowej) mają mniej destrukcyjny wpływ na celulozę niż bardziej reaktywne kwasy karboksylowe powstające w oleju mineralnym [83, 85]. Dodatkowo produkty utleniania oleju mineralnego, takie jak szlamy, pogarszają transport ciepła i przyspieszają degradację izolacji [87]. Efekt spowolnienia degradacji papieru zaimpregnowanego estrem naturalnym utrzymuje się także w warunkach starzenia z dostępem tlenu, pomimo wzrostu lepkości estru wskazującego na jego chemiczną degradację [84].

W literaturze wskazuje się na kilka czynników spowalniających degradację izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym w porównaniu z olejem mineralnym [60, 83-86]. Istotne znaczenie ma wysoka rozpuszczalność wody w estrze, która powoduje migrację wody z papieru celulozowego do estru podczas osiągnięcia stanu równowagi zawilgocenia. Następnie zachodzi reakcja hydrolizy estru, w której zużywana jest woda. Zarówno proces migracji wody do estru oraz hydroliza prowadzą do obniżenia zawartości wody w izolacji celulozowej, co spowalnia tempo spadku stopnia polimeryzacji celulozy. Dodatkowo niska zawartość wody w estrze sprzyja tworzeniu wiązań wodorowych między grupami hydroksylowymi w celulozie, zwiększając trwałość izolacji [83].

Innym czynnikiem przyczyniającym się do hamowania degradacji celulozy jest reakcja transestryfikacji [60, 63, 82, 83, 86], w której uczestniczą kwasy tłuszczowe powstające w wyniku rozkładu estru naturalnego oraz grupy hydroksylowe celulozy. Intensywna produkcja kwasów podczas hydrolizy lub oksydacji estru może sprzyjać temu procesowi [83]. Niemniej jednak długołańcuchowe kwasy tłuszczowe wykazują ograniczoną reaktywność względem celulozy, a estryfikacja zachodzi jedynie w ściśle określonych warunkach, odmiennych od panujących w transformatorach, wymagających silnych czynników acylujących lub mocnych kwasów [63].

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że istnieją rozbieżności we wnioskach uzyskiwanych z porównawczej oceny procesu starzenia papieru celulozowego impregnowanego estrem naturalnym oraz olejem mineralnym. Luki badawcze dotyczą przede wszystkim wpływu początkowej zawartości wody w papierze na tempo jego degradacji w zależności od rodzaju cieczy impregnującej. Ponadto w literaturze brakuje informacji na temat możliwości wydłużenia czasu życia izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym.

4. Metody poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego

4.1. Genetyczna modyfikacja nasion roślin oleistych

Spośród cieczy elektroizolacyjnych najslabszą stabilność oksydacyjną wykazuje ester naturalny. Poprawę tej właściwości można uzyskać za pomocą genetycznych modyfikacji nasion roślin oleistych. Celem tych modyfikacji jest zmniejszenie ilości podatnych na utlenianie wiązań nienasyconych między sąsiednimi atomami węgla w łańcuchu kwasu tłuszczowego [88]. Genetyczne modyfikacje dotyczą głównie nasion soi, kukurydzy, słonecznika i rzepaku. W efekcie dochodzi do zwiększenia udziału kwasu oleinowego przy jednoczesnym ograniczeniu zawartości kwasu linolowego oraz linolenowego [89]. W ramach genetycznych modyfikacji nasiona wybranych roślin poddawane są działaniu takich czynników jak promieniowanie gamma oraz środków chemicznych jak azydek sodu czy siarczany dimetylu [88]. W efekcie tych modyfikacji otrzymywany z nich olej ma większy udział nasyconych oraz jednonienasyconych wiązań w porównaniu do oleju tłoczonego z nasion niemodyfikowanych. Wadą tego procesu jest to, że wraz ze wzrostem zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych dochodzi do zwiększenia lepkości tych cieczy, co pogorsza warunki odprowadzania ciepła z uzwojeń i rdzenia transformatora.

4.2. Mieszanki cieczy elektroizolacyjnych

Mieszanie cieczy elektroizolacyjnych w różnych proporcjach stanowi kolejną metodę poprawy ich wybranych właściwości. Koncepcja tworzenia mieszanin różnych cieczy elektroizolacyjnych wyłoniła się przypadkowo w związku z pozytywnymi skutkami tzw. *retrofillingu* czyli po wymianie w eksploatowanym transformatorze zastarzonego oleju mineralnego na nowy ester naturalny. Pierwsza taka wymiana odbyła się w 2001 roku w trójfazowym transformatorze o mocy 50 MVA, który był eksploatowany od 1957 roku [90]. Należy zaznaczyć, że proces wymiany cieczy elektroizolacyjnej nie gwarantuje jej całkowitego usunięcia z kadzi transformatora. Szacuje się, że w izolacji celulozowej pozostaje od około 7 % do 10 % poprzedniej cieczy [91]. Po wymianie oleju mineralnego na ester naturalny pozostałości oleju znajdujące się w materiałach celulozowych migrują do estru zmieniając jego właściwości. Zaobserwowano, że niewielkie ilości oleju mineralnego w estrze naturalnym obniżyły jego temperaturę płynięcia oraz lepkość [90]. Na bazie tych doświadczeń pojawiło się wiele badań mających na celu określenie wpływu proporcji poszczególnych cieczy elektroizolacyjnych na właściwości uzyskiwanych mieszanin [92-96]. Tworzenie mieszanin oleju mineralnego z estrem naturalnym miało na celu głównie poprawę jego właściwości takich jak biodegradowalność, temperatura zapłonu i palenia par, rozpuszczalność wody [91, 97, 98]. Należy zauważyć, że dodatek estru naturalnego do oleju mineralnego z jednej strony będzie poprawiał te właściwości, ale przekroczenie pewnego udziału estru spowoduje, że wady estrów naturalnych takie jak słaba stabilność oksydacyjna czy wysoka lepkość będą bardziej zauważalne. Z kolei dodatek oleju mineralnego do estru naturalnego pozwala na uzyskanie mieszaniny charakteryzującej się niższą lepkością oraz

nieco wyższą stabilnością oksydacyjną niż czysty ester naturalny, ale właściwości takie jak temperatura zapłonu i palenia par czy biodegradowalność ulegną pogorszeniu [99]. W literaturze najczęściej opisywano wpływ mieszania różnych cieczy elektroizolacyjnych na właściwości elektryczne powstałych mieszanin. Istnieje również patent [100], w którym wskazano optymalne proporcje oleju mineralnego oraz estru naturalnego w mieszaninie, która zapewnia poprawę właściwości cieplnych w porównaniu do cieczy bazowych.

Mieszanie cieczy elektroizolacyjnych o różnych odpornościach na oksydację prowadzi do uzyskania mieszaniny o wyższej stabilności oksydacyjnej względem cieczy mniej stabilnej. Przykładem takiego połączenia może być mieszanina utworzona z oleju mineralnego oraz estru syntetycznego. W wyniku procesu starzenia tej mieszaniny dochodzi do spowolnienia spadku napięcia międzyfazowego względem oleju mineralnego, co koresponduje z ograniczeniem zawartości polarnych produktów starzenia w mieszaninie [101]. Innym przykładem mieszaniny o zwiększonej odporności na starzenie jest połączenie estru naturalnego z olejem mineralnym [93, 94]. Tego rodzaju mieszanina pozytywnie wpływa na kondycję papieru celulozowego jak podają autorzy [93, 94]. Zauważalny jest efekt spowolnienia spadku stopnia polimeryzacji celulozy, gdy jest ona zaimpregnowana taką mieszaniną w porównaniu do impregnacji tylko olejem mineralnym [94]. Natomiast autorzy pracy [93] oprócz wykazania spowolnienia spadku stopnia polimeryzacji celulozy w papierze impregnowanym mieszaniną oleju mineralnego i estru naturalnego, przedstawili również zahamowanie wzrostu liczby kwasowej w takiej cieczy w trakcie starzenia.

4.3. Dodatki antyoksydacyjne

Jedną z powszechnie stosowanych metod poprawy stabilności oksydacyjnej cieczy elektroizolacyjnych jest dodawanie do nich różnych związków chemicznych. Wśród tych związków można wyróżnić grupę substancji, które działają jako donory oraz akceptory. Donory dostarczają wodór do rodników, natomiast zadaniem akceptorów jest wychwyt wolnych rodników i utworzenie z nimi stabilnych związków [102].

Mechanizm ich działania polega na wyłapywaniu wolnych rodników w oleju, które inicjują reakcję utleniania tej cieczy [103]. Dodatki te reagują z wolnymi rodnikami i innymi produktami utleniania uniemożliwiając im dalszą reakcję, zmniejszając w ten sposób szybkość tej reakcji. Skuteczność działania antyoksydantów można oszacować poprzez określenie ilości kwasów tłuszczowych i nadtlenków w oleju [104, 105].

Ze względu na pochodzenie dodatków antyoksydacyjnych można podzielić je na następujące grupy [102, 103]:

- a) naturalne – uzyskiwane na bazie naturalnych surowców roślinnych, dzięki czemu charakteryzują się wysoką biodegradowalnością. W tablicy 4.1 wymieniono przykłady naturalnie pozyskiwanych antyoksydantów wraz chemicznym wzorem oraz surowce, z których są wytwarzane [102].

Tablica 4.1. Naturalne antyoksydanty

Naturalny antyoksydant	Wzór chemiczny	Surowiec do produkcji
Kwercetyna	$C_{15}H_{10}O_7$	Jabłka, cebula
Kamfora	$C_{10}H_{16}O$	Cynamonowiec kamforowy
Kwas cytrynowy	$C_6H_8O_7$	Cytrusy
Kwas L-askorbinowy	$C_6H_8O_6$	Cytrusy
Epoksydowy kardanol	$C_{15}H_{27}OH$	Płyn z łupin orzechów nerkowca
α -tocoferol	$C_{31}H_{52}O_3$	Oleje roślinne, owoce

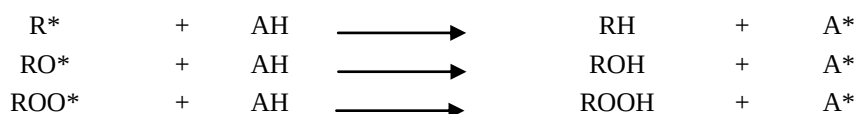
W grupie naturalnych antyoksydantów można wyróżnić związki fenolowe i flawonoidy. Związki fenolowe są głównie donorami wodoru lub chelatorami metali. Do ich produkcji służą głównie korzenie, liście i owoce roślin. Fenole dzielą się natomiast na proste, do których zalicza się kwasy benzoesowe, kwasy cynamonowe i kwasy kofeinowe. Z kolei garbniki i flawonoidy są przykładami złożonych fenoli.

- b) syntetyczne – nie występują naturalnie i są uzyskiwane na drodze reakcji syntezy chemicznej. Na tle naturalnych antyoksydantów związki te wyróżniają się większą trwałością pod wpływem działania temperatury oraz odpornością różnych warunków pracy. W tablicy 4.2 zaprezentowano przykłady syntetycznych antyoksydantów wraz z chemicznym wzorem oraz surowcem, z którego są produkowane [102, 106].

Tablica 4.2. Syntetyczne antyoksydanty

Syntetyczny antyoksydant	Wzór chemiczny	Surowiec do produkcji
Tert-butylohydrochinon (TBHQ)	$C_{10}H_{14}O_2$	Ropa naftowa
Galusan propylu (PrG)	$C_{10}H_{12}O_5$	Estryfikacja kwasu galusowego
Butylowany hydroksytoluen (BHT)	$C_{15}H_{24}O$	Ropa naftowa
Butylowany hydroksyanizol (BHA)	$C_{11}H_{16}O$	Reakcja p-metoksyfenolu z izobutylenem

Antyoksydanty syntetyczne, wymienione w tablicy 4.2 należą do grupy antyoksydantów fenolowych. Obecna w ich strukturze grupa hydroksylowa posiada wodór, który ma zdolność do odłączania się i łączenia z rodnikiem. W ten sposób rodnik przekształcany jest w stabilny związek i nie powoduje degradacji oleju. Związki fenolu tracą wówczas jeden atom wodoru, co powoduje, że staje się on rodnikiem o niskiej reaktywności, dlatego nie stanowi zagrożenia [107]. Na rysunku 4.1 przedstawiono schematy reakcji chemicznych między antyoksydantami fenolowymi a wolnymi rodnikami.



Rys. 4.1. Schematy reakcji chemicznych przebiegających z udziałem wolnych rodników R^* , RO^* , ROO^* i antyoksydantu fenolowego AH [102]

Do najczęściej stosowanych dodatków antyoksydacyjnych do estrów naturalnych należą związki [44]:

- a) tert – butylohydrochinon – TBHQ – $C_{10}H_{14}O_2$
- b) butylowany hydroksyanizol – BHA – $C_{11}H_{16}O$
- c) butylowany hydroksytoluen – BHT – $C_{15}H_{24}O$
- d) galusan propylu PrG – $C_{10}H_{12}O_5$
- e) α – tokoferol – $C_{29}H_{50}O_2$
- f) kwas cytrynowy – $C_6H_8O_7$.

Najczęściej stosowanymi od wielu lat syntetycznymi dodatkami antyoksydacyjnymi są związki BHT (butylowany hydroksytoluen) oraz DBPC (2,6-di-tert-butylo-para-krezol), zaliczane do pochodnych fenolu. Znalazły one zastosowanie zarówno w olejach naturalnych, jak i mineralnych. Według prac [88, 89] dodatek DBPC w stężeniu 0,3 % wag. chroni estry naturalne przed oksydacją.

Obecnie prowadzonych jest szereg badań nad wykorzystaniem innych dodatków antyoksydacyjnych do estrów naturalnych. W pracy [108] potwierdzono pozytywny wpływ dodatków takich jak T501 (2,6-ditert-butylo-4-metylofenol) i L06 (naftyloamina) na stabilność oksydacyjną estru naturalnego. Tego typu połączenie związków antyoksydacyjnych powoduje wzrost temperatury inicjacji procesu utleniania do 217 °C. W pracy [109] przedstawiono możliwość poprawy właściwości oksydacyjnych oleju rzepakowego przy użyciu tetrakису pentaerytrytolu. Ponadto testowane są również wielofunkcjonalne związki naturalne w stężeniach 5 $\mu\text{mol/g}$ w celu ograniczenia liczby wolnych rodników oraz do poprawy termicznej stabilności olejów roślinnych [110]. Stabilność oksydacyjna estrów naturalnych po dodaniu antyoksydantów jest mimo to nadal niższa niż oleju mineralnego [70].

Zawartość dodatków antyoksydacyjnych musi być zoptymalizowana, tak aby nie pogorszyć innych właściwości estru. Nadmiarowe stężenie tych dodatków w cieczy bazowej (>0,3 % wagowo) może potencjalnie negatywnie wpływać na takie właściwości jak przewodność elektryczna i straty dielektryczne [102].

4.4. Nanomodyfikacja

Najnowszym sposobem poprawy właściwości cieczy elektroizolacyjnych jaki pojawił się w na przestrzeni ostatnich kilkadziesiąt lat jest ich nanomodyfikacja. Jej istotą jest dodawanie do cieczy elektroizolacyjnych, zwanych cieczami bazowymi, różnych substancji w formie nanocząsteczek, co oznacza, że co najmniej ich jeden wymiar jest poniżej 100 nm. Skala nano powoduje, że materiały nabierają innych właściwości niż w skali makro, co wynika z tego, że przy tak małych wymiarach rzędu 10^{-9} m dochodzi do znacznego zwiększenia powierzchni cząsteczek. Głównymi etapami nanomodyfikacji jest wybór nanocząsteczek o pożądanych właściwościach, ich obróbka w celu uzyskania odpowiedniej

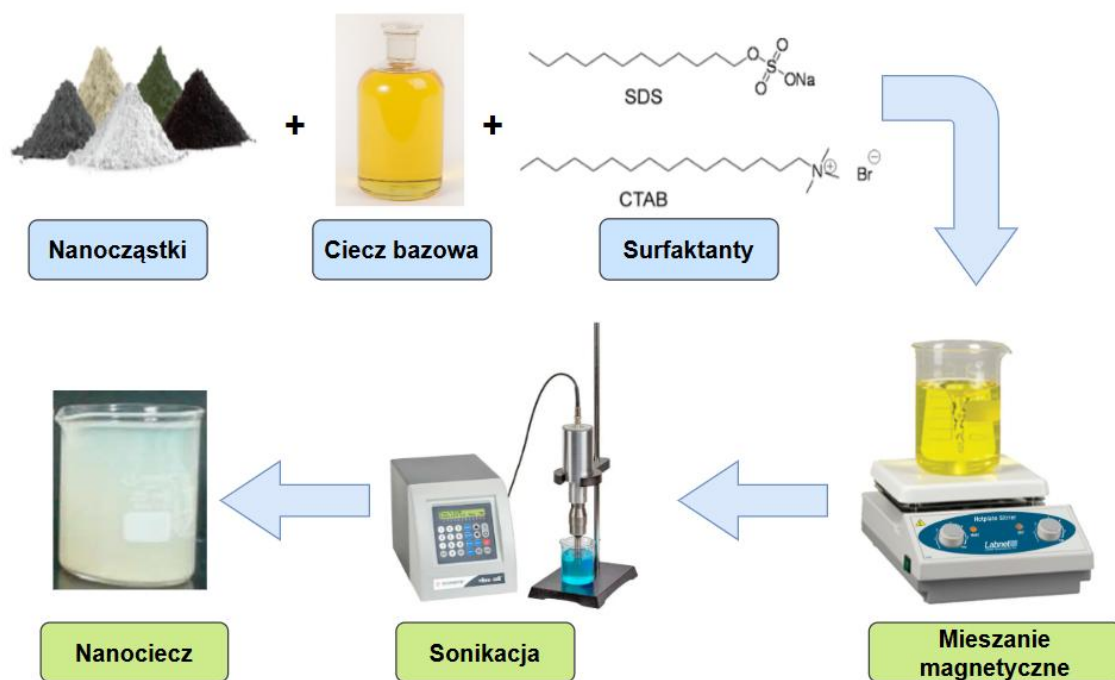
wielkości oraz preparacja nanocieczy. Preparacja nanocieczy może być procesem jedno lub dwustopniowym [111].

Metoda jednostopniowa polega na zawieszeniu nanocząsteczek w cieczy bazowej poprzez stopienie, odparowanie metalowego pręta, a następnie kondensację odparowanych cząsteczek w cieczy. Proces stopienia i odparowania odbywa się w łuku elektrycznym, co zapewnia wysoką stabilność zawieszania nanocząsteczek w cieczy bazowej i zapobiega ich aglomeracji. Proces ten jednak wymaga odpowiedniego źródła zasilania, drogiej aparatury, jest wysokoenergetyczny, ponadto produkty uboczne powstające podczas wytwarzania nanocząsteczek pozostają w cieczy bazowej wpływając na jej właściwości [112, 113].

Bardziej powszechnym sposobem preparacji nanocieczy jest metoda dwustopniowa. W tym celu nanocząsteczki wytwarzane są początkowo jako suchy proszek za pomocą metod fizycznych, metody chemicznej zol-żel, mielenia w młynach kulowych czy metodą fazy gazowej [112]. W kolejnym etapie nanocząsteczki zostają zdyspergowane w cieczy bazowej wraz z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych zwanych surfaktantami (rys. 4.2). Substancje te powodują zmianę napięcia międzyfazowego oraz punktu izoelektrycznego cieczy bazowej, przez co ułatwiają trwałe zawieszanie nanocząsteczek. Przykładami najczęściej stosowanych surfaktantów są związki takie jak np. [114]:

- a) CTAB – bromek cetylotrimetyloamoniowy
- b) SDBS – dodecylobenzenosulfonian sodu
- c) Tween 85 – trioleinian polioksyetylenosorbitanu
- d) kwas oleinowy
- e) glikol propylenowy.

Najczęściej nanocząsteczki są zawieszane za pomocą mieszania magnetycznego oraz sonikacji, przy jednoczesnym dodawaniu surfaktantów, które dobrze dyspergują się w cieczy bazowej. Pomimo zastosowania związków powierzchniowo czynnych, w nanocieczach wytwarzanych metodą dwustopniową często obserwuje się aglomerację nanocząsteczek, a następnie ich sedymentację. Proces ten prowadzi do zmniejszenia efektywnej powierzchni właściwej nanocząsteczek co w konsekwencji ogranicza uzyskiwaną poprawę właściwości cieczy bazowej.



Rys. 4.2. Etapy preparacji nanocieczy przy użyciu metody dwustopniowej

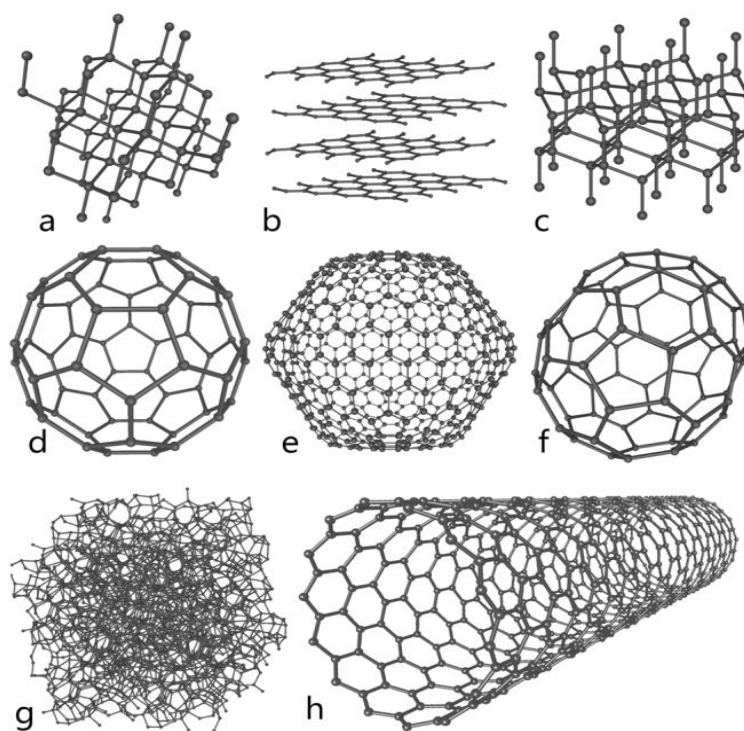
Poprawa stabilności oksydacyjnej cieczy elektroizolacyjnych za pomocą nanocząsteczek jest obecnie w fazie badań laboratoryjnych. Większość publikacji naukowych dotyczy możliwości poprawy właściwości elektrycznych cieczy elektroizolacyjnych [115-126], natomiast w literaturze można znaleźć zaledwie kilka publikacji opisujących możliwości poprawy stabilności oksydacyjnej i termicznej cieczy elektroizolacyjnych [65, 127-130]. Największym wyzwaniem jest poprawa odporności na starzenia estrów naturalnych, ponieważ są to ciecze, które spośród wszystkich cieczy elektroizolacyjnych wykazują najłabszą stabilność oksydacyjną. Poprawa tej właściwości mogłaby rozszerzyć spektrum zastosowań tych płynów izolacyjnych. W celu poprawy tej właściwości należy wybrać nanocząsteczki o właściwościach antyoksydacyjnych.

W pracy [65] autorzy wskazują możliwość zastosowania nanocząsteczek fulerenu C_{60} w celu spowolnienia wzrostu liczby kwasowej estru naturalnego, która jest jednym z markerów degradacji cieczy elektroizolacyjnej. Antyoksydacyjne właściwości fulerenu wg autorów prac [131-133] wynikają z jego przestrzennej struktury chemicznej, która zdolna jest do pochłaniania wolnych rodników. Ponadto fuleren wysyca wiązania podwójne w estrze naturalnym, co może chronić to wiązanie przed oksydacją. Pozytywny efekt nanocząsteczek fulerenu na stabilność oksydacyjną estru naturalnego został również opisany w [127] wraz ze wskazaniem optymalnego stężenia tej nanocząsteczki wynoszącego 200 mg/l. Ten sam rodzaj nanocząsteczki został również wykorzystany do oceny możliwości inhibicji procesów starzeniowych w oleju mineralnym [128]. Autor wskazuje na pozytywny wpływ fulerenu na właściwości fizykochemiczne oleju mineralnego oraz na właściwości elektryczne, takie jak napięcie przebicia oraz współczynnik strat dielektrycznych. Kolejnym wnioskiem autora jest również uzyskanie poprawy stabilności oksydacyjnej oleju mineralnego [128].

5. Fuleren jako nanomodifikator cieczy elektroizolacyjnych

5.1. Budowa i właściwości fulerenu

Fuleren stanowi jedną z odmian alotropowych węgla [134]. Zjawisko alotropii polega na występowaniu danego pierwiastka chemicznego w różnych konfiguracjach przestrzennych. Atomy węgla mogą tworzyć formy przestrzenne, co wiąże się z występowaniem różnych typów wiązań pomiędzy atomami w każdej z odmian, a to z kolei powoduje, że każda z alotropii węgla charakteryzuje się unikatowymi właściwościami wynikającymi z innego sposobu powiązania atomów, a co za tym idzie rodzaju hybrydyzacji atomów. Pozostałe odmiany alotropowe węgla obejmują grafit, diament i nanorurki węglowe, które stanowią rodzaj fulerenu [135]. Na rysunku 5.1 przedstawiono przestrzenną strukturę odmian alotropowych węgla.

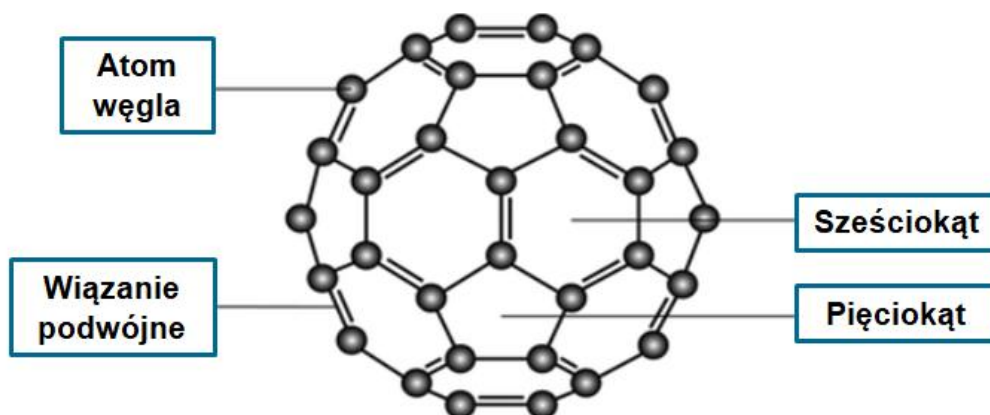


Rys. 5.1. Alotropowe odmiany węgla

a – diament, b – grafit, c – lonsdaleit (heksagonalny diament), d – fuleren C_{60} , e – fuleren C_{540} , f – fulleren C_{70} , g – węgiel amorficzny, h – jednowarstwowa nanorurka [136]

Fuleren jest cząsteczką złożoną z parzystej liczby atomów węgla, które tworzą zamkniętą i pustą strukturę w kształcie kuli, sfery lub elipsoidy w zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce. Pojedyncza cząsteczka może zawierać od 28 do 1500 atomów węgla. Najbardziej stabilną formę fulerenu przyjmuje cząsteczka złożona z 60 atomów węgla [131, 137]. Jest ona bardzo dobrze poznana pod względem właściwości [130]. Tworzy ona dwudziestokąt o średnicy około 1 nm zbudowany z 12 pięciokątów i 20 sześciokątów

utworzonych przez atomy węgla w wierzchołkach [137-139], co zostało przedstawione na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Struktura cząsteczki fulerenu C₆₀;
opracowane na podstawie [140-143]

Tego rodzaju fuleren charakteryzuje się bardzo stabilną strukturą, ponieważ nie zawiera dwóch sąsiednich pierścieni o 5 atomach węgla, a to z kolei tworzy idealnie symetryczną strukturę [137]. W nomenklaturze naukowej fuleren C₆₀ określany jest również mianem *buckminsterfullerene* od nazwiska architekta Richarda Buckminstera Fullera [140], który zaprojektował „kopułę geodezyjną” o bardzo wysokiej wytrzymałości i samonośności. Kształt ten jest podobny do struktur węglowych uzyskiwanych w warunkach laboratoryjnych, stąd też grupa sferoidalnych struktur węglowych nosi nazwę fulereny [137].

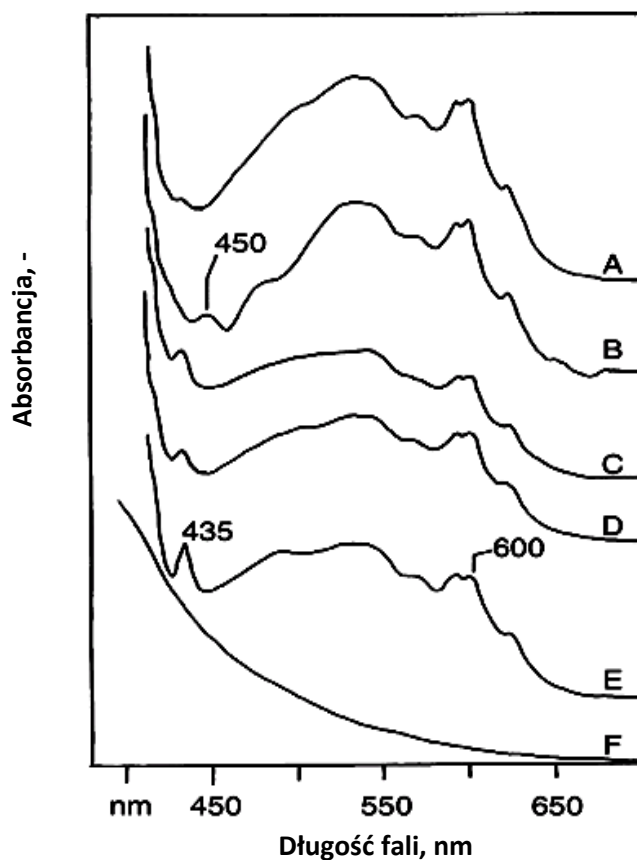
Pierwsze wzmianki na temat występowania sferycznych cząsteczek na bazie atomów pojawiły się już w latach 40. XX wieku podczas wykonywania analiz izotopowych różnych metali [137]. W latach 80. XX wieku zespół naukowców z Uniwersytetu Rice opisał metodę syntezy związków organicznych z wykorzystaniem naświetlania promieniami lasera tarczy grafitowej, a bezpośrednio do odkrycia fulerenów przyczynił się H. Kroto obserwując przemiany związków węgla zachodzące w okolicach wygasłych gwiazd. W 1985 roku po raz pierwszy została otrzymana i opisana struktura fulerenu C₆₀, za co Harold Kroto otrzymał nagrodę Nobla w 1996 roku [135].

Obecnie cząsteczki fulerenów uzyskiwane są w rozpuszczalnikach aromatycznych takich jak ksylen, dichlorobenzen czy toluen. Fuleren poddawany jest wielogodzinemu zabiegowi suszenia w temperaturze od 200 °C do 250 °C w próżni, jednak nie prowadzi to do całkowitego usunięcia rozpuszczalników. Ich zawartość po suszeniu wynosi od tysięcznych do setnych części procenta masowo. Alternatywną metodą oczyszczania fulerenu z rozpuszczalników jest proces sublimacji w wysokotemperaturowej próżni. Proces ten jest jednak znacznie bardziej kosztowny i czasochłonny, ale pozwala na skuteczniejsze oczyszczenie fulerenu z rozpuszczalników niż standardowa procedura suszenia. Z tego powodu też cena „sublimowanego fulerenu C₆₀” jest znacznie wyższa [141].

Właściwości fulerenu C_{60} silnie korelują z jego strukturą chemiczną. Każdy atom węgla w strukturze fulerenu jest połączony z dwoma sąsiednimi atomami węgla wiązaniami pojedynczymi typu σ oraz z trzecim atomem węgla za pomocą wiązania podwójnego, które składa się z wiązania typu π i σ . Każdy atom węgla tworzy zatem 3 wiązania typu σ i jedno typu π , więc hybrydyzacja każdego atomu węgla w cząsteczce fulerenu wynosi sp^2 . Wiązania typu π są zdelokalizowane oraz sprzężone, a to tworzy chmurę elektronową wokół cząsteczki fulerenu. W rezultacie cząsteczka ta wykazuje bardzo duże powinowactwo elektronowe wynoszące co najmniej 2,5 eV. Oznacza to, że chętnie przyłącza do swojej struktury jony ujemne wydzielając przy tym energię około 2,5 eV [137]. Powinowactwo elektronowe koresponduje z elektroujemnością, która rozumiana jest jako zdolność atomu do przyłączania elektronów [144, 145], co wpływa na potencjał antyoksydacyjny cząsteczki C_{60} . Wolne rodniki są cząsteczkami naładowanymi ujemnie, ponieważ posiadają jeden niesparowany elektron, co nadaje im ładunek ujemny. W związku z tym mogą one zostać przyłączone w miejscu wiązania podwójnego fulerenu bez naruszania stabilności jego struktury. Jedna cząsteczka fulerenu może zneutralizować ponad 20 wolnych rodników [131]. Silne oddziaływanie chmury elektronowej z wolnymi rodnikami oraz możliwość pochłaniania ich przez pustą strukturę fulerenu czyni go cząsteczką o dużym potencjale antyoksydacyjnym [142, 143]. Z uwagi na zdolność do „wyłapywania” wolnych rodników, cząsteczka fulerenu określana jest „gąbką pochłaniającą wolne rodniki” (z ang. *radical sponge*). Ponadto właściwości antyoksydacyjne fulerenu wynikają z dużej liczby sprzężonych wiązań podwójnych i nisko leżącym niezapełnionym orbitalu molekularnym (LUMO – z ang. *lowest unoccupied molecular orbital*), który może przyjąć elektron [131]. W literaturze naukowej [146] opisuje się znacznie większą skuteczność fulerenu jako antyoksydantu w porównaniu do popularnych antyoksydantów, takich jak BHA czy BHT stosowanych m.in. w cieczach elektroizolacyjnych. Natomiast uwzględniając mechanizmy utleniania estrów naturalnych oraz właściwości antyoksydacyjne fulerenu, można postawić tezę, że te nanocząsteczki mogą zostać zastosowane jako potencjalny antyoksydant dla tych cieczy elektroizolacyjnych.

Dodawanie nanocząsteczek do różnych cieczy zwykle wiąże się z koniecznością stosowania środków powierzchniowo czynnych. Jednak w przypadku fulerenu, biorąc pod uwagę jego hydrofobowy charakter, istnieje możliwość rozpuszczenia go w rozpuszczalnikach organicznych, estrach kwasów tłuszczowych i olejach tj. rycynowy, słonecznikowy, sojowy, lniany czy z oliwek [139, 147, 148]. Zauważono, że fuleren również rozpuszcza się w dekanie, dodekanie i tridekanie. Fuleren C_{60} wykazuje również wysoką rozpuszczalność w naftenowych węglowodorach, takich jak dekalina. Rozpuszczalność tej nanocząsteczki szczególnie w olejach jest opisywana w oparciu o widma absorpcji z zastosowaniem spektrofotometrii w zakresie UV-Vis [147, 148]. Widmo fulerenu w zakresie 190-400 nm jest całkowicie zakryte przez przejścia elektronowe rozpuszczalnika i nie nadaje się do wykorzystania w celu określenia rozpuszczalności. Do określenia rozpuszczalności fulerenu w olejach został zatem użyty zakres długości fali od 380 do 700 nm. Autor pracy [147] wskazuje pasmo absorpcji przy długości fali równej 600 nm,

które pochodzi od wiązań chemicznych fulerenu i może być wykorzystane do oszacowania jego stężenia w oleju. Na rysunku 5.3 przedstawiono widma absorpcyjne uzyskane podczas rozpuszczania fulerenu w różnych olejach naturalnych.



Rys. 5.3. Elektronowe widma absorpcyjne fulerenu C_{60} rozpuszczonego w:
 (A) estrze metylowym nasion oleistych kapustnych (biodiesel); (B) oliwie z oliwek;
 (C) oleju słonecznikowym; (D) oleju sojowym; (E) oleju lnianym; (F) oleju lnianym
 po ogrzewaniu w temperaturze $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut [147]

Rozpuszczanie się fulerenu w estrach powoduje również widoczne zmiany w absorbancji dla długości fali 405, 435, 486, 535 nm. Pasma absorbancji dla długości fali 405 nm i 535 nm są związane z procesem solwatacji fulerenu w estrze podobnie jak pasmo dla długości 600 nm. Z kolei pasmo absorpcyjne dla długości fali 435 nm może być związane z dwoma reakcjami. Autorzy prac [147, 148] opisali to pasmo absorbancji jako dowód na reakcję addycji 1,2 Dielsa-Aldera, która polega na tworzeniu się wiązania chemicznego między strukturą fulerenu a wiązaniem nienasyconym występującym w łańcuchu reszt kwasowych estru naturalnego. Zachodzi wówczas wysycanie wiązań podwójnych estru, co może przyczyniać się do spowolnienia procesu starzenia tej cieczy. Reakcja addycji fulerenu do estru może zachodzić w sytuacji, gdy łańcuchy węglowodorowe estru zawierają co najmniej dwa wiązania podwójne. Intensywność pasma absorbancji przy długości fali równej 435 nm jest większa dla olejów zawierających więcej wiązań podwójnych [147, 148]. Zatem oprócz procesu rozpuszczania fulerenu w estrze, cząsteczka ta może również ulegać reakcji, co dodatkowo zwiększa możliwość rozpuszczenia fulerenu. Drugie wyjaśnienie tego

pasma opisywane jest w [139] jako obecność epoksydowej formy fulerenu C_{60} . Autorzy tej pracy [139] wskazują, iż z procesem epoksydacji związane jest również pasmo występujące przy długości fali 486 nm. Związanie tlenu rozpuszczonego w estrze lub oleju przez fuleren może wpływać na tempo reakcji utleniania tej cieczy [139].

Proces rozpuszczania fulerenu w estrze na bazie oleju sojowego został opisany przez autorów pracy [149] w oparciu o pomiary spektrofotometryczne. Zauważono, że rozpuszczanie fulerenu powoduje zmianę zabarwienia estru w czasie mieszania magnetycznego. Zmiana barwy została również potwierdzona w widmie absorbcyjnym jako wzrost absorbancji w zakresie widzialnym. Po pewnym czasie rozpuszczania fulerenu zaobserwowano, że wartość absorbancji dla długości fali 600 nm nie ulega zmianom, a widma absorbancji nakładają się na siebie. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [139, 147, 148] ta długość fali posłużyła do oceny momentu zakończenia rozpuszczania fulerenu. Autorzy pracy [149] dowiedli, że czas rozpuszczania fulerenu w estrze jest różny w zależności od jego stężenia.

5.2. Zastosowanie fulerenu jako nanomodifikatora cieczy elektroizolacyjnych – przegląd literatury

Nanocząsteczka fulerenu jest obecnie stosowana w badaniach laboratoryjnych do modyfikacji właściwości takich cieczy elektroizolacyjnych jak olej mineralny [123, 128, 150, 151] ester naturalny [65, 127, 151-154], ester syntetyczny [151, 153, 155, 156] oraz ich mieszanin [146]. Nanomodyfikacja przy użyciu tej nanocząsteczki jest prowadzona głównie w celu oceny możliwości poprawy takich właściwości cieczy dielektrycznych jak przewodność cieplna [156], napięcie przebicia [150, 153, 155] współczynnik strat dielektrycznych [146, 153], przenikalność elektryczna, rezystywność [153], lepkość [150], elektryzacja statyczna [151] oraz stabilność oksydacyjna [65, 123, 127, 128, 149]. Obecnie zakres stosowanych stężeń nanocząsteczek fulerenu mieści się w zakresie od 25 mg/l do 500 mg/l [65, 123, 127, 128, 146, 150]. W literaturze dostępne są również szczegółowe informacje opisujące proces preparacji nanocieczy z fulerenem z wykorzystaniem kwasu oleinowego [127, 152, 154] jak również bez stosowania tego surfaktantu [65, 149, 153].

Autorzy pracy [155] zbadali napięcie przebicia estru syntetycznego modyfikowanego fulerenem. Zaobserwowano, że napięcie przebicia nanocieczy o stężeniu fulerenu równym 400 mg/l wzrosło o około 13 % w stosunku do czystego estru. Ponadto zauważono, że powyżej tego stężenia wartość napięcia przebicia pogarsza się. Autorzy podkreślili, że obecność nanostruktur wpływa na rozwój streamera w cieczy bazowej. Z kolei w pracy [150] również przeprowadzano pomiary napięcia przebicia tym razem dla czystego oleju mineralnego oraz modyfikowanego fulerenem o stężeniach 0,05 % oraz 0,1 %. Autorzy wskazali na możliwość poprawy tej właściwości o 19 % dla nanocieczy o stężeniu fulerenu 0,05 % oraz o 34 % w przypadku nanocieczy o stężeniu fulerenu 0,1 %. W tym przypadku zjawisko poprawy napięcia przebicia zostało wyjaśnione w oparciu o teorię „pułapek ładunkowych”. Obliczono, że stała czasowa relaksacji wynosi od 75 ns do 80 ns, czyli mniej

niż skala czasowa związana z propagacją streamera, w związku z tym nanocząsteczki fulerenu mogą działać jako pułapki ładunkowe w oleju mineralnym. Im wyższe stężenie nanocząsteczek, tym więcej pułapek ładunkowych, a tym samym wyższe napięcie przebicia. W kolejnej pracy [154] również opisywano wyniki badań napięcia przebicia jak i rezystywności dla estru naturalnego modyfikowanego fulerenem. Autorzy tej pracy opisali procedurę zawieszania nanocząsteczek w cieczy z wykorzystaniem kwasu oleinowego i alkoholu etylowego, jednak nie wskazali w jaki sposób tego rodzaju sposób preparacji wpływa na wyniki badań. Autorzy opisali możliwość poprawy rezystywności o 23 % oraz o około 9 % napięcia przebicia w estrze naturalnym modyfikowanym fulerenem o stężeniu równym 100 mg/l. Podobny sposób preparacji z wykorzystaniem kwasu oleinowego zastosowali również autorzy pracy [157]. W tej pracy [157] opisana została procedura przygotowania estru naturalnego FR3 modyfikowanego fulerenem o stężeniach od 100 mg/l do 500 mg/l natomiast stężenie kwasu oleinowego wynosiło 0,75 % masowo. Dla stężenia fulerenu 300 mg/l oraz 400 mg/l w estrze naturalnym autorzy zaobserwowali największy wzrost napięcia przebicia o około 13 % w porównaniu do czystego estru. Dla pozostałych stężeń 200 mg/l oraz 500 mg/l również odnotowano poprawę tej właściwości, natomiast przy stężeniu 100 mg/l nastąpiło pogorszenie napięcia przebicia o około 5 %. Następnie dla stężenia fulerenu 300 mg/l oraz 400 mg/l w estrze naturalnym przeprowadzono pomiary napięcia zapłonu wyładowań niezupełnych. W obu przypadku było ono nieco niższe niż dla czystego estru naturalnego. W kolejnej pracy [152] autorzy także zastosowali kwas oleinowy do preparacji nanocieczy na bazie estru naturalnego oraz fulerenu. Sporządzono próbki cieczy o stężeniach fulerenu od 50 mg/l do 400 mg/l. Dla próbek o stężeniach fulerenu równych 300 mg/l oraz 400 mg/l odnotowano poprawę napięcia przebicia odpowiednio o 5,1 % oraz 7,8 %. Mechanizm poprawy tej właściwości, jak podają autorzy, opiera się na zasadzie, że elektron poruszający się w strefie streamera jest wychwytywany i spowalniany przez nanocząsteczkę [152, 158]. Stosunkowo wyższa stała dielektryczna nanocząsteczki C_{60} w porównaniu z olejami mineralnymi i estrami naturalnymi zwiększa wartość napięcia przebicia nanocieczy [158, 159]. Z kolei w pracy [146] autorzy wykazali niewielką poprawę napięcia przebicia estru naturalnego o stężeniach fulerenu w zakresie od 50 mg/l do 150 mg/l o około od 2 % do 8 %, jak również zauważono, że powyżej tych stężeń dochodzi do pogorszenia tego parametru. Natomiast w przypadku modyfikacji oleju mineralnego największą poprawę napięcia przebicia aż o 21 % zauważono dla stężenia fulerenu równego 200 mg/l. W innej pracy [153] autorzy badali wpływ stężenia fulerenu na napięcie przebicia estru naturalnego oraz syntetycznego. Sporządzone próbki zawierały fuleren w stężeniach 0,01 % w/v, 0,02 % w/v oraz 0,03 % w/v. Autorzy zaobserwowali poprawę napięcia tylko dla estru syntetycznego modyfikowanego fulerenem o stężeniu 0,01% w/v. Natomiast w przypadku pozostałych próbek odnotowano pogorszenie tej właściwości.

Doniesienia literaturowe opisują również wpływ fulerenu na właściwości cieplne estru syntetycznego [156]. Autorzy tej pracy [156] wykazali, że przy stężeniu 100 mg/l fulerenu w estrze syntetycznym możliwa jest poprawa współczynnika przewodzenia ciepła o 1,1 %

w temperaturze 25 °C. W innej publikacji [151] sprawdzano wpływ stężenia fulerenu na zjawisko elektryzacji statycznej w oleju mineralnym, estrze syntetycznym oraz naturalnym. Testowane stężenia fulerenu zawierały się w granicach od 15 mg/l do 350 mg/l. Zauważono, że ten parametr silnie zależy od stężenia fulerenu w cieczy bazowej. Stwierdzono, że optymalne stężenie nanocząsteczek fulerenu, przy którym występuje najniższa elektryzacja cieczy, mieści się w zakresie od 100 mg/l do 200 mg/l.

We wszystkich wyżej opisanych pracach nie jest poruszane zagadnienie rozpuszczalności fulerenu w cieczy bazowej. Autorzy powyższych prac nie publikowali pomiarów spektrofotometrycznych, które potwierdzają rozpuszczalność fulerenu w cieczy bazowej. Ponadto dla badanych pod kątem napięcia przebicia nanocieczy brak jest informacji na temat ich zawartości wody, która ma kluczowy wpływ na tę właściwość. Szczególnie w przypadkach, gdy autorzy prac zastosowali sonikację, jako metodę preparacji nanocieczy, mogło dojść w tym czasie do zmiany zawartości wody w cieczy bazowej.

W pracach [65, 149] autorzy przedstawili wyniki badań spektrofotometrycznych prowadzonych na różnych etapach rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym dla nanocieczy o stężeniu fulerenu równym 500 mg/l. Dokonano również interpretacji charakterystycznych pasm absorpcji. W przypadku obu prac [65, 149] autorzy badali możliwość zastosowania nanocząsteczek fulerenu w celu poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego. W pracy [65] autorzy opisują właściwości estru naturalnego modyfikowanego fulerenem o stężeniu 250 mg/l oraz 500 mg/l w porównaniu do estru niemodyfikowanego. Ponadto weryfikują te właściwości po procesie starzenia prowadzonym zgodnie z procedurą określoną w normie [6]. Na bazie przeprowadzonych wyników stwierdzono, że istnieje możliwość spowolnienia procesu starzenia estru naturalnego na podstawie wartości liczby kwasowej obu próbek modyfikowanych fulerenem, która była o około 20 % niższa po procesie starzenia niż w przypadku czystego estru naturalnego. Stwierdzono również, że optymalne stężenie fulerenu w estrze naturalnym ze względu na spowolnienie przyrostu liczby kwasowej mieści się w zakresie do 250 mg/l. Natomiast autorzy pracy [149] przedstawili proces rozpuszczania w estrze naturalnym fulerenu o stężeniach 250 mg/l oraz 500 mg/l na podstawie zmian widma absorpcji. Uzyskali taki sam wniosek jak w pracy [65], jednak dodatkowo stwierdzili, że początkowa wartość liczby kwasowej ma wpływ na efekt antyoksydacyjny fulerenu. W tej pracy liczba kwasowa cieczy bazowej oraz cieczy modyfikowanej fulerenem o stężeniu 250 mg/l była równa 0,02 mg KOH/g, natomiast po procesie starzenia zaobserwowano ograniczenie przyrostu liczby kwasowej aż o 25 %. Przy czym w pracy [65] liczba kwasowa estru naturalnego przed starzeniem wynosiła 0,066 mg KOH/g a ograniczenie przyrostu wartości tego parametru wynosiło około 20 %.

Stabilność termiczna estru naturalnego modyfikowanego fulerenem była przedmiotem badań opisanych w [127]. Autorzy tej pracy [127] szczegółowo opisują procedurę przygotowania nanocząsteczek fulerenu z wykorzystaniem etanolu oraz kwasu oleinowego. W pracy wskazano, że celem tego zabiegu była modyfikacja powierzchni fulerenu. Nie jest

jednak sprecyzowane czy modyfikacja powierzchni fulerenu była przeprowadzona w kierunku poprawy stabilności zawieszenia tych nanocząsteczek w estrze. Autorzy nie podają też czystości użytego fulerenu, więc być może celem modyfikacji było również oczyszczenie fulerenu z pozostałości innych substancji użytych przy produkcji nanocząsteczek fulerenu. Ponadto przeprowadzono procedurę suszenia estru naturalnego przed jak również po dodaniu fulerenu do estru. Proces suszenia był prowadzony odpowiednio w temperaturze 60 °C i 90 °C przy podciśnieniu. Nie ma również informacji odnośnie zawartości wody w estrze przed i po procesie suszenia. Na uwagę zasługuje również fakt, że czas dyspergowania fulerenu w estrze za pomocą ultrasonikacji trwał zaledwie 20 minut. Dla porównania autorzy pracy [149] podają, że czas rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu w estrze za pomocą mieszania magnetycznego jest zależny od stężenia. Autorzy publikacji [127] opisali eksperyment termicznego starzenia nanocieczy w temperaturze 130°C przez okres 36 dni. Należy zwrócić uwagę, że na czas starzenia przygotowane ciecze zostały zamknięte w butelkach za pomocą szklanego korka, po wcześniejszym zabezpieczeniu ich poduszką azotową. Butelki w trakcie starzenia były szczelnie owinięte folią polietylenową PMP oraz folią aluminiową. Badane właściwości nanocieczy przed i w trakcie starzenia to współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność oraz liczba kwasowa. Zaobserwowano, że dodatek fulerenu w przypadku każdego stężenia nie ma wpływu na liczbę kwasową przed procesem starzenia, ale dla stężenia 100 mg/l zanotowano poprawę współczynnika strat dielektrycznych oraz rezystywności. Wyniki badań przedstawiane na różnych etapach starzenia nie dawały jednoznacznych konkluzji co do wpływu nanocząsteczek fulerenu na wymienione właściwości. Jednak po upływie 36 dni starzenia zanotowano poprawę współczynnika strat dielektrycznych dla stężenia fulerenu równego 50 mg/l w stosunku do cieczy niemodyfikowanej oraz mniejszą aż o 25 % wartość liczby kwasowej nanocieczy dla stężenia fulerenu 200 mg/l. Nie zauważono wpływu fulerenu na rezystywność nanocieczy po procesie starzenia.

Nanociecz na bazie oleju mineralnego nieinhibitowanego oraz fulerenu była oceniana pod względem stabilności oksydacyjnej w pracy [123]. Autorzy pracy [123] sporządzili nanociecze o bardzo szerokim zakresie stężeń fulerenu od 10 mg/l do 300 mg/l. Do preparacji nanocieczy wybrano fuleren o czystości 99,5 %. Szczegółowa procedura przygotowania nanocieczy nie została opisana. Celem pracy autorów [123] była ocena wpływu stężenia fulerenu na właściwości elektrycznego oleju mineralnego oraz zawartość wody na różnych etapach starzenia. Proces starzenia nanocieczy był prowadzony w temperaturze 110 °C w obecności miedzi jako katalizatora, a próbki do badań pobierano w wybranych odstępach czasu od 0 do 144 h. Na różnych etapach starzenia zaobserwowano, że nanociecze w przypadku każdego stężenia wolniej się zawilgacały, przy czym największe ograniczenie przyrostu zawartości wody zaobserwowano dla stężenia fulerenu równego 300 mg/l. Stwierdzono, że pusta struktura fulerenu mogła wylapywać wodę. Autorzy tej pracy testowali również wpływ stężenia fulerenu w oleju mineralnym oraz różnych czasów starzenia na takie właściwości elektryczne jak napięcie przebicia, współczynnik strat dielektrycznych,

przenikalność elektryczna i rezystywność. Stwierdzono, że dodatek fulerenu nie ma znaczącego wpływu na napięcie przebicia po 48 h starzenia, ponieważ wartość tego parametru wahała się między 60 kV a 70 kV. Wpływ dodatku fulerenu zademonstrował się wyraźniej po 144 h starzenia. Po tym czasie napięcie przebicia nanocieczy o stężeniu fulerenu 300 mg/l było o 10 kV wyższe niż cieczy niemodyfikowanej. Wykazano również, że dodanie fulerenu do oleju mineralnego spowodowało wolniejszy spadek wartości współczynnika strat dielektrycznych oleju w trakcie starzenia.

Analizując wyżej opisane przykłady nanomodyfikacji cieczy elektroizolacyjnych przy użyciu fulerenu można zauważyć, że jego dodatek do tych cieczy w pewnych stężeniach pozytywnie wpływa na ich właściwości. Ponadto wykorzystywane są metody preparacji z dodatkiem surfaktantu w postaci kwasu oleinowego lub bez tego dodatku. W literaturze nie ma dostępnych informacji o wpływie tego dodatku na właściwości nanocieczy i procesu rozpuszczania fulerenu w cieczy bazowej. W niektórych przypadkach do nanomodyfikacji wykorzystywany jest fuleren po obróbce chemicznej za pomocą etanolu, natomiast autorzy nie precyzują w jakim celu była prowadzona modyfikacja powierzchni fulerenu. Zasadne byłoby porównanie procesu rozpuszczania fulerenu w cieczach elektroizolacyjnych za pomocą pomiaru widma absorpcji dla różnych metod preparacji. Należy również zwrócić uwagę, że często stosowana przy preparacji nanocieczy metoda sonikacji może prowadzić do zwiększenia zawartości gazów w cieczy bazowej, jak również do zestarzenia termicznego ze względu na wydzielanie się energii w tym procesie. Z kolei obecność tlenu rozpuszczonego w cieczy będzie wpływała na tempo starzenia cieczy jak i na antyoksydacyjny potencjał fulerenu. W przypadku nanomodyfikacji estru naturalnego często pomijana jest początkowa zawartość wody w cieczy bazowej. A to z kolei ma kluczowe znaczenie na tempo starzenia z uwagi na wysokie prawdopodobieństwo zajścia procesu hydrolizy w estrze naturalnym. Brak tej informacji może prowadzić do błędnych wniosków związanych z działaniem fulerenu. Zagadnienie stabilności jak i proces rozpuszczania fulerenu w cieczach elektroizolacyjnych są również bardzo rzadko opisywane, z wyjątkiem prac [65, 149]. Analiza literatury wykazała również, że optymalne stężenie fulerenu może zawierać się w przedziale do 250 mg/l, niemniej jednak kilka prac wskazuje, że największa poprawa właściwości cieczy bazowej zaszła przy stężeniu tej nanocząsteczki równym 100 mg/l [127, 154]. Z powodu luk badawczych jak i rozbieżności w uzyskiwanych wnioskach co do wpływu fulerenu na właściwości estru naturalnego istnieje potrzeba oceny wpływu stężenia tej nanocząsteczki w estrze naturalnym na jego antyoksydacyjne właściwości.

6. Hipotezy badawcze

Na podstawie analizy literatury przeprowadzonej w części teoretycznej niniejszej rozprawy stwierdzono, że krótki okres gromadzenia doświadczeń związanych z eksploatacją transformatorów energetycznych wypełnionych estrami naturalnymi nie umożliwił dostatecznie dobrego poznania mechanizmów starzenia estrów i materiałów celulozowych nimi impregnowanych. Stanowi to ograniczenie w ich użytkowaniu na szeroką skalę. Ponadto informacje zawarte w literaturze naukowej nie wyczerpują zagadnień związanych z hydrolitycznym i oksydacyjnym mechanizmem starzenia estrów, co może prowadzić do błędnej interpretacji wyników badań diagnostycznych tych cieczy, szczególnie w przypadku analizy liczby kwasowej estru. Stwierdzono, że zasadne jest poznanie mechanizmów starzenia estru naturalnego ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w trakcie tych procesów w obrębie jego struktury chemicznej, które z kolei wpływają na właściwości estru istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora. Omówiona w części teoretycznej pracy wysoka rozpuszczalność wody w estrze jak również proces jego hydrolitycznego starzenia stały się inspiracją do przeprowadzenia analizy potencjału estru naturalnego do spowolnienia procesu depolimeryzacji izolacji celulozowej. W oparciu o analizę literatury i szereg badań rekonesansowych postawiono następującą hipotezę.

Hipoteza 1

Warunki starzenia estru naturalnego w sposób decydujący mogą wpłynąć na strukturę chemiczną estru naturalnego, a co za tym idzie, również na jego właściwości istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora energetycznego. Przy czym procesy starzenia oksydacyjnego i hydrolitycznego estru naturalnego mogą w diametralnie różny sposób wpływać na te właściwości, w pierwszym przypadku całkowicie dyskwalifikując ciecz z dalszego użytkowania, a w drugim przyczyniać się nawet do wydłużenia czasu eksploatacji jednostki poprzez osuszanie układu izolacyjnego.

Ponadto na bazie analizy literatury wskazano, że jednym z głównych ograniczeń w stosowaniu estru naturalnego na szeroką skalę jest jego słaba stabilność oksydacyjna. W oparciu o dane literaturowe wskazujące na możliwość rozpuszczenia nanocząsteczek fulerenu w estrze naturalnym i omówiony jego potencjał antyoksydacyjny postawiono następującą hipotezę.

Hipoteza 2

Istnieje możliwość poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego poprzez jego nanomodyfikację przy użyciu fulerenu C₆₀, który pełni rolę inhibitora procesu utleniania.

W części eksperymentalnej pracy przedstawiono wyniki szeroko zakrojonych prac badawczych mających na celu udowodnienie wyżej przedstawionych hipotez.

7. Metody i aparatura do badań właściwości cieczy elektroizolacyjnych i papieru celulozowego

W ramach przeprowadzonych badań skupiono się na analizie właściwości cieczy elektroizolacyjnych oraz papieru celulozowego. Celem badań było kompleksowe scharakteryzowanie właściwości wybranych do badań materiałów zarówno pod względem fizykochemicznym, elektrycznym oraz strukturalnym. W ramach badań właściwości fizykochemicznych cieczy elektroizolacyjnych dokonano pomiaru zawartości wody, rozpuszczalności wody, liczby kwasowej, lepkości kinematycznej, napięcia międzyfazowego oraz temperatury zapłonu par cieczy. Analiza właściwości elektrycznych obejmowała pomiar napięcia przebicia, rezystywności, współczynnika strat dielektrycznych oraz przenikalności elektrycznej. W celu scharakteryzowania zmian budowy chemicznej zachodzących w wyniku procesów rozpuszczania fulerenu w estrze oraz starzenia cieczy elektroizolacyjnych wykorzystano pomiar widma absorbancji oraz analizę profilu kwasów tłuszczowych. Natomiast stan impregnowanego cieczami elektroizolacyjnego papieru, zarówno przed jak i po jego starzeniu, oceniano na podstawie wyników pomiaru zawartości wody i stopnia polimeryzacji celulozy.

Pomiary zawartości wody w estrze wykonywano przy użyciu miareczkowania kulometrycznego w oparciu o metodę Karla Fischera zgodnie z normą IEC 60814:1997 [160]. Do badań wykorzystano titrator Metrohm 831 KF wyposażony w elektrodę generacyjną z diafragmą (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Titrator do badania zawartości wody w cieczach elektroizolacyjnych i papierze

W badaniach jako anolitu użyto odczynnika *Hydranal Coulomat Oil*, a jako katolitu *Hydranal Coulomat CG*. W celu określenia zawartości wody w badanej cieczy elektroizolacyjnej, do naczynia do miareczkowania wstrzykiwano około 1 ml próbki o znanej masie. Punkt końcowy miareczkowania następował w momencie, gdy cała woda w próbce przereagowała z odczynnikiem KF. Do detekcji punktu końcowego wykorzystywana była metoda bipotencjometryczna. Wynik zawartości wody (wyrażony w μg) dzielono przez masę wstrzykniętego estru (wyrażoną w g) i otrzymywano zawartość wody w próbce wyrażoną w ppm wagowo. Dla każdej próbki estru pomiar zawartości wody był wykonywany

dwukrotnie. Dla wszystkich wyników oszacowano rozszerzoną niepewność pomiaru zawartości wody.

Titratore pozwalał również na pośrednie określenie zawartości wody w papierze celulozowym. Woda zawarta w papierze impregnowanym cieczą elektroizolacyjną była ekstrahowana do metanolu. Próbkę celulozy zanurzone w metanolu mieszano na wytrząsarce w celu przyspieszenia ekstrakcji wody. Zawilgocenie w papierze określano w oparciu o wyniki pomiaru zawartości wody w metanolu i masę odtłuszczonego i wysuszonego w komorze próżniowej papieru.

Do sprawdzenia poprawności działania titratora, przed każdą wykonywaną serią pomiarów zawartości wody, wykorzystywano standard wody o nazwie *Hydranal Water Standard 1.0*. Zawartość wody w tym standardzie wynosi 1000 ppm, a rozszerzona niepewność pomiarowa dla $k = 2$ jest równa 12 ppm.

Badania rozpuszczalności wody w estrze zostały przeprowadzone przy użyciu układu pomiarowego przedstawionego na rysunku 7.2. Układ pomiarowy składał się z szczelnie zamkniętego naczynia z badaną cieczą i zanurzonej w niej sondy pojemnościowej firmy Vaisala, za pomocą której mierzone było względne nasycenie estru wodą. Sonda wyposażona była w czujnik pojemnościowy HUMICAP i podłączona była do przetwornika wilgotności HMT330. Z kolei przetwornik podłączony był do komputera, na którym zainstalowano oprogramowanie MI70 Link, co umożliwiało rejestrację danych.



Rys. 7.2. Stanowisko do badania rozpuszczalności wody w estrze

W pierwszym kroku badane ciecze były zawilgacane do poziomu około 70 % w komorze klimatycznej, w której utrzymywano temperaturę 20 °C. Następnie próbki były kolejno kondycjonowane w szczelnie zamkniętym naczyniu umieszczonym w ciepłarni laboratoryjnej, aż do osiągnięcia równowagi dla trzech poziomów temperatury 20 °C, 35 °C i 50 °C. Po osiągnięciu stanu równowagi, dla każdego z trzech poziomów temperatury T_i , odczytywano zarejestrowane przy użyciu czujnika pojemnościowego względne nasycenie cieczy wodą RS_i oraz wykonywano pomiar zawartości wody w estrze WCE_i przy użyciu

miareczkowania kulometrycznego metodą Karla Fischera. Na podstawie otrzymanych wyników, wyznaczono współczynniki A i B pozwalające na opisanie rozpuszczalności wody w cieczy elektroizolacyjnej w funkcji jej temperatury przy użyciu wzoru:

$$\log \left(\frac{WCE_i}{RS_i} \cdot 100\% \right) = A - \frac{B}{T_i} \quad (7.1)$$

W celu dopasowania modelu matematycznego do danych eksperymentalnych, współczynniki A i B wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z wykorzystaniem oprogramowania MATLAB.

Pomiary liczby kwasowej wykonywane były za pomocą miareczkowania kolorymetrycznego wobec wskaźnika p-naftolobeinzeiny w układzie przedstawionym na rysunku 7.3.



Rys. 7.3. Układ do badania liczby kwasowej cieczy elektroizolacyjnych

Przed rozpoczęciem pomiaru liczby kwasowej wyznaczano miano alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu z wykorzystaniem miareczkowania potencjometrycznego. W tym celu sporządzano roztwór zawierający 100 ml wody destylowanej oraz kwaśny ftalan potasu o masie zakresu od 0,1 g do 0,15 g. Następnie roztwór ten miareczkowano alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu i odczytywano kolejne wskazania zmian napięcia za pomocą zanurzonej w roztworze elektrody podłączonej do pH-metru. Największa zmiana potencjału w stosunku do dodanej objętości alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu wskazywała punkt końcowy miareczkowania, co pozwalało wyznaczyć objętość roztworu wodorotlenku potasu (V) potrzebną do zobojętnienia kwasów obecnych w roztworze. W oparciu o wzór 7.2 wyznaczano miano wodorotlenku potasu.

$$c = \frac{m_{ftalanu} \cdot p \cdot 1000}{M_N \cdot V_{KOH}} \quad (7.2)$$

gdzie:

- c – miano alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu w propanolu, mol/dm^3
- m_{ftalanu} – masa dodanego kwaśnego ftalanu potasu, g
- p – czystość kwaśnego ftalanu, wartość przyjęta $p=1$, -
- M_N – masa molowa kwaśnego ftalanu równa 204,23 g/mol
- V_{KOH} – objętość alkoholowego roztworu potasu, ml.

W kolejnym kroku wykonywano pomiar liczby kwasowej cieczy elektroizolacyjnej. W tym celu w szklanej zlewce przygotowywano roztwór zawierający 100 ml rozpuszczalnika i 0,5 ml naftolobenzeiny. Do pomiaru liczby kwasowej estru naturalnego, jako rozpuszczalnika zastosowano 2-propanol. Natomiast w przypadku oleju mineralnego przygotowano roztwór rozpuszczalnika na bazie toluenu, propanolu i wody destylowanej. Do przygotowanego roztworu dodawano badaną ciecz elektroizolacyjną. Następnie rozpoczynano procedurę miareczkowania tak przygotowanego roztworu za pomocą wodorotlenku potasu o stężeniu około $0,1 \text{ mol/dm}^3$ w 2-propanolu. W trakcie miareczkowania zasadą potasową dochodziło do zmiany zabarwienia roztworu z pomarańczowego na oliwkowy. Za koniec miareczkowania uznawano taką objętość roztworu zasady potasowej, przy której kolor oliwkowy utrzymywał się przez co najmniej 10 sekund. Liczbę kwasową cieczy elektroizolacyjnej obliczano na podstawie wartości średniej z dwóch pomiarów, a także dokonano oszacowania rozszerzonej niepewności pomiarowej. Wartość liczby kwasowej po każdym pomiarze obliczano zgodnie z zależnością:

$$N_v = \frac{M_n \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (7.3)$$

gdzie:

- N_v – liczba kwasowa, mg KOH/g_{estru}
- M_n – masa molowa wodorotlenku potasu równa 56,1 g/mol
- c – stężenie molowe wodorotlenku potasu w 2-propanolu, mol/dm^3
- V_1 – objętość alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu potrzebna do zobojętnienia kwasów zawartych w badanej próbce estru i zastosowanego rozpuszczalnika, ml
- V_2 – objętość alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu potrzebna do zobojętniania rozpuszczalnika (ślepa próba), ml
- m – masa badanej cieczy elektroizolacyjnej, g.

Pomiar napięcia międzyfazowego cieczy elektroizolacyjnej wykonywano przy użyciu metody pierścieniowej de Noüy'a zgodnie z normą IEC 62961:2018 [161]. Do badań wykorzystano tensjometr Attension Sigma 702ET przedstawiony na rysunku 7.4.



Rys. 7.4. Tensjometr do badania napięcia międzyfazowego

Istotą tej metody jest pomiar siły potrzebnej do oderwania platynowego pierścienia od powierzchni fazy wodnej przy jego przejściu do fazy olejowej. Przed pomiarem do szklanego naczynia nalewano wodę destylowaną. Następnie urządzenie automatycznie przeprowadzało pomiar napięcia powierzchniowego wody, które nie mogło być niższe niż 71 mN/m. W następnym kroku ostrożnie dozowano około 30 ml estru na powierzchnię wody destylowanej. Kolejno w trakcie 300 sekund urządzenie wykonywało serię pomiarów siły potrzebnej do oderwania platynowego pierścienia od powierzchni wody. Napięcie międzyfazowe estru względem fazy wodnej było obliczane jako wartość średnia z wartości zmierzonych przy użyciu tensjometru.

Pomiar lepkości kinematycznej cieczy elektroizolacyjnych wykonywano przy użyciu kapilarnego wiskozymetru Ubbelohde'a, który umieszczony był w łaźni wodnej przedstawionej na rysunku 7.5. Pomiar wykonywano zgodnie z normą PN-ISO 3104:2024 [162]. Po wypełnieniu wiskozymetru badaną próbką należało odczekać aż temperatura cieczy elektroizolacyjnej osiągnie 40 °C. Następnie ester był podciągany za pomocą pipetora do ustalonej wysokości wskazanej na wiskozymetrze. W kolejnym kroku dokonywano pomiaru czasu przepływu badanej cieczy przez kapilarę wiskozymetru. Pomiar ten był powtarzany dwukrotnie. Dla wszystkich wyników oszacowano rozszerzoną niepewność pomiaru lepkości.



Rys. 7.5. Układ do badania lepkości estru
i lepkości roztworu powstałego podczas badania stopnia polimeryzacji celulozy

Lepkość badanej cieczy obliczano za pomocą wzoru:

$$\nu = t_{sr} \cdot k \quad (7.4)$$

gdzie:

- ν – lepkość kinematyczna, mm^2/s
- t_{sr} – wartość średnia czasu przepływu cieczy przez wiskozymetr, s
- k – stała wiskozymetru, dla estru naturalnego $k = 0,12038$, dla oleju mineralnego $k = 0,04423$.

Przedstawiony na rysunku 7.5 układ posłużył również do **pomiaru średniego stopnia polimeryzacji celulozy** zgodnie z normą IEC 60450:2004 [32]. W celu wykonania tego pomiaru próbki celulozy zaimpregnowane estrem lub olejem mineralnym odtłuszczano przy użyciu n-heksanu. W kolejnym kroku celuloza była rozdrabniania oraz rozpuszczana w roztworze etylenodiaminie miedzi (II) w atmosferze azotu. Proces rozpuszczania był przyspieszany poprzez wytrząsanie próbek. Po rozpuszczeniu celulozy nalewano około 25 ml tego roztworu do wiskozymetru Ubbelohde'a, umieszczonego w łaźni wodnej utrzymującej temperaturę 20 °C. Po ustabilizowaniu się temperatury roztworu badany był czas jego przepływu przez kapilarę wiskozymetru (rys. 7.5). Stopień polimeryzacji celulozy obliczono zgodnie ze wzorem:

$$[\nu] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha \quad (7.5)$$

gdzie:

- ν – lepkość istotna
- K, α – stałe Marka Houwink, do obliczeń przyjęto $K = 0,0075$, $\alpha = 1$
- $\overline{DP}_v$ – średni stopień polimeryzacji.

Po przekształceniu wzoru 7.3 otrzymano zależność na średni stopień polimeryzacji:

$$\overline{DP}_v = \frac{[\eta]}{0,075} \quad (7.6)$$

Lepkość istotną obliczono na podstawie wzoru Martina:

$$[\eta] = \frac{v_s}{c \cdot 10^{k \cdot [\eta] \cdot c}} \quad (7.7)$$

gdzie:

- v_s – lepkość właściwa,
- c – stężenie roztworu, g/dl
- k – stała Martina, dla papier Kraft $k = 0,14$.

Stężenie roztworu c obliczono ze wzoru:

$$c = \frac{m_d}{V_{H_2O} + V_{Cu}} \quad (7.8)$$

gdzie:

- m_d – masa suchego papieru, g
- V_{H_2O} – objętość wody destylowanej, dl
- V_{Cu} – objętość wodorotlenku dwuetylenodwuaminomiedzi, dl.

Z kolei lepkość właściwą obliczono ze wzoru:

$$v_s = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (7.9)$$

gdzie:

- t – czas przepływu roztworu z rozpuszczonym papierem przez wiskozymetr, s
- t_0 – czas przepływu roztworu przez wiskozymetr, s.

Pomiar temperatury zapłonu par estru został wykonany zgodnie z metodą Pensky'iego–Martensa wg normy ISO 2719:2016 [163]. Metoda ta polega na stopniowym podgrzewaniu estru w tyglu zamkniętym i sukcesywnym przykładaniu płomienia w celu wyznaczenia temperatury zapłonu par badanego estru. Pomiary przeprowadzono przy użyciu układu przedstawionego na rysunku 7.6.



Rys. 7.6. Stanowisko do pomiaru temperatury zapłonu par estru

W celu przeprowadzenia pomiaru tygiel napełniano badaną cieczą do wyznaczonego poziomu. Po zamknięciu tygla próbkę podgrzewano z prędkością około $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ na minutę. W trakcie podgrzewania próbka była mieszana. Pierwszą próbę zapłonu par przeprowadzono w temperaturze o $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ niższej od spodziewanej temperatury zapłonu. Płomień przykładano po każdym wzroście temperatury cieczy o $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za temperaturę zapłonu przyjmowano wartość, przy której nastąpiło pierwsze nagłe zapalenie się par estru wewnątrz tygla.

Pomiary napięcia przebicia estru zostały przeprowadzone zgodnie z normą IEC 60156:2025 [164] przy użyciu układu przedstawionego na rysunku 7.7.

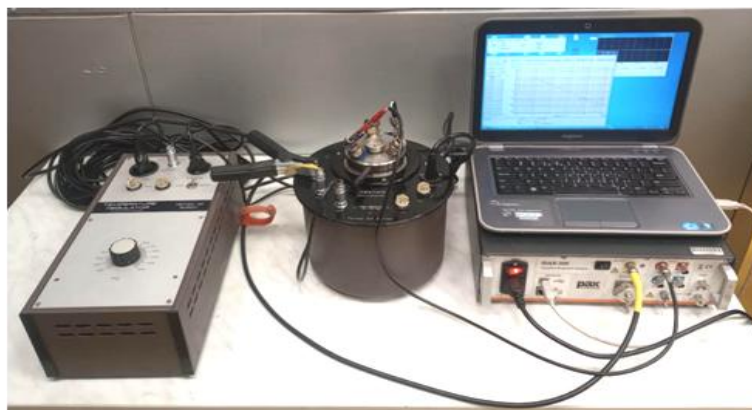


Rys. 7.7. Stanowisko do badania napięcia przebicia estru

Układ do pomiaru napięcia przebicia cieczy elektroizolacyjnych składał się z naczynia ceramicznego i dwóch półkulistych elektrod wykonanych z miedzi. Odległość między elektrodami wynosiła $2,5\text{ mm} \pm 0,05\text{ mm}$ i była sprawdzana po każdym pomiarze napięcia przebicia. Prędkość podnoszenia napięcia była równa $2\text{ kV/s} \pm 0,2\text{ kV/s}$. Po 5 minutach od nalania estru do naczynia pomiarowego rozpoczynano procedurę pomiaru napięcia przebicia estru. Wartość napięcia przebicia była określana na podstawie średniej obliczonej

z 6 pomiarów. Dla każdej serii pomiarowej obliczano odchylenie standardowe wartości średniej.

Pomiar przenikalności elektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych estru został przeprowadzony zgodnie z wytycznymi normy IEC 60247:2008 [165] przy użyciu układu pomiarowego przedstawionego na rysunku 7.8.



Rys. 7.8. Stanowisko do pomiaru współczynnika strat dielektrycznych i przenikalności elektrycznej cieczy elektroizolacyjnych, od lewej regulator temperatury, kondensator pomiarowy umieszczony w płaszczu grzejnym, system IDAX-300 z komputerem

W celu przeprowadzenia pomiaru nalewano około 40 ml estru do kondensatora pomiarowego firmy Tettex AG Zurich wyposażonego w układ trzech elektrod tj. napięciowej, pomiarowej i ochronnej. Badanie było przeprowadzane przy temperaturze cieczy równej 50 °C i 90 °C. Pomiar współczynnika strat dielektrycznych i pojemności kondensatora wykonywano przy użyciu urządzenia IDAX-300 dla częstotliwości 50 Hz przy napięciu równym 140 V po uprzednim nagrzaniu cieczy do pożądanej wartości temperatury. Natężenie pola elektrycznego w badanym dielektryku wynosiło 0,07 kV/mm. Po zakończeniu pomiaru odczytywano wartość współczynnika strat dielektrycznych oraz pojemności. Przenikalność elektryczną estru obliczano na podstawie wzoru:

$$\varepsilon_r = \frac{C_d}{C_0} \quad (7.10)$$

gdzie:

- ε_r – przenikalność elektryczna badanego dielektryka, -
- C_d – pojemność kondensatora pomiarowego wypełnionego badaną cieczą elektroizolacyjną, pF
- C_0 – pojemność geometryczna kondensatora wypełnionego powietrzem, pF.

Rezystywność estru została wyznaczona w oparciu o wytyczne normy IEC 60247:2008 [165]. Wartość rezystywności estru została obliczona na podstawie zmierzonej rezystancji przy użyciu miernika izolacji Megger MIT1025. Pomiar ten był wykonywany w tym samym

kondensatorze pomiarowym, co pomiar współczynnika strat dielektrycznych, dla temperatury badanej cieczy równej 50 °C. Układ pomiarowy przedstawiono na rysunku 7.9.



Rys. 7.9. Stanowisko do badania rezystywności estru; od lewej regulator temperatury, kondensator pomiarowy umieszczony w płaszczu grzejnym, miernik rezystancji izolacji Megger MIT1025

Do elektrod pomiarowych przykładano napięcie stałe o wartości równej 2 kV, co pozwoliło na wykonanie pomiaru przy natężeniu pola elektrycznego równego 250 V/mm w kondensatorze pomiarowym. Po upływie czasu 60 sekund odczytywano zmierzoną wartość rezystancji. Rezystywność badanej próbki obliczano w oparciu o wzór:

$$\rho = R \cdot \frac{C_0}{\varepsilon_0} \quad (7.11)$$

gdzie:

- ρ – rezystywność badanej cieczy, Ωm
- R – zmierzona wartość rezystancji badanej cieczy, Ω
- C_0 – pojemność geometryczna kondensatora wypełnionego powietrzem, F
- ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, F/m.

Pomiary spektrofotometryczne widm absorpcji estru przeprowadzano za pomocą spektrofotometru Jasco V570 (rys. 7.10) w kuwetach wykonanych z tworzywa PMMA (polimetakrylan metylu) o drodze optycznej 10 mm. Do kuwet nalewano około 2,5 ml estru i wykonywano pomiar absorpcji w zakresie długości fali od 190 nm do 2500 nm.



Rys. 7.10. Spektrofotometr do pomiaru widma absorbancji estru

Badanie zawartości kwasów tłuszczowych w estrze zostało zlecone do Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego. Wyniki badań zostały przedstawione w postaci procentowej zawartości kwasów tłuszczowych w postaci estrów metylowych (FAME – z ang. *Fatty Acid Methyl Esters*). Badanie przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Brucker 436-GC sprzężonego ze spektrofotometrem mas typu Brucker SCION SQ. Sygnały chromatograficzne z urządzenia były identyfikowane w oparciu o porównanie uzyskanych czasów retencji ze wzorcem 37-FAME mix firmy Supelco. Na podstawie uzyskanych pól powierzchni zarejestrowanych na chromatogramach wyznaczono udziały procentowe poszczególnych estrów kwasów tłuszczowych w badanych próbkach estru.

8. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na właściwości estru naturalnego

8.1. Starzenie hydrolityczne

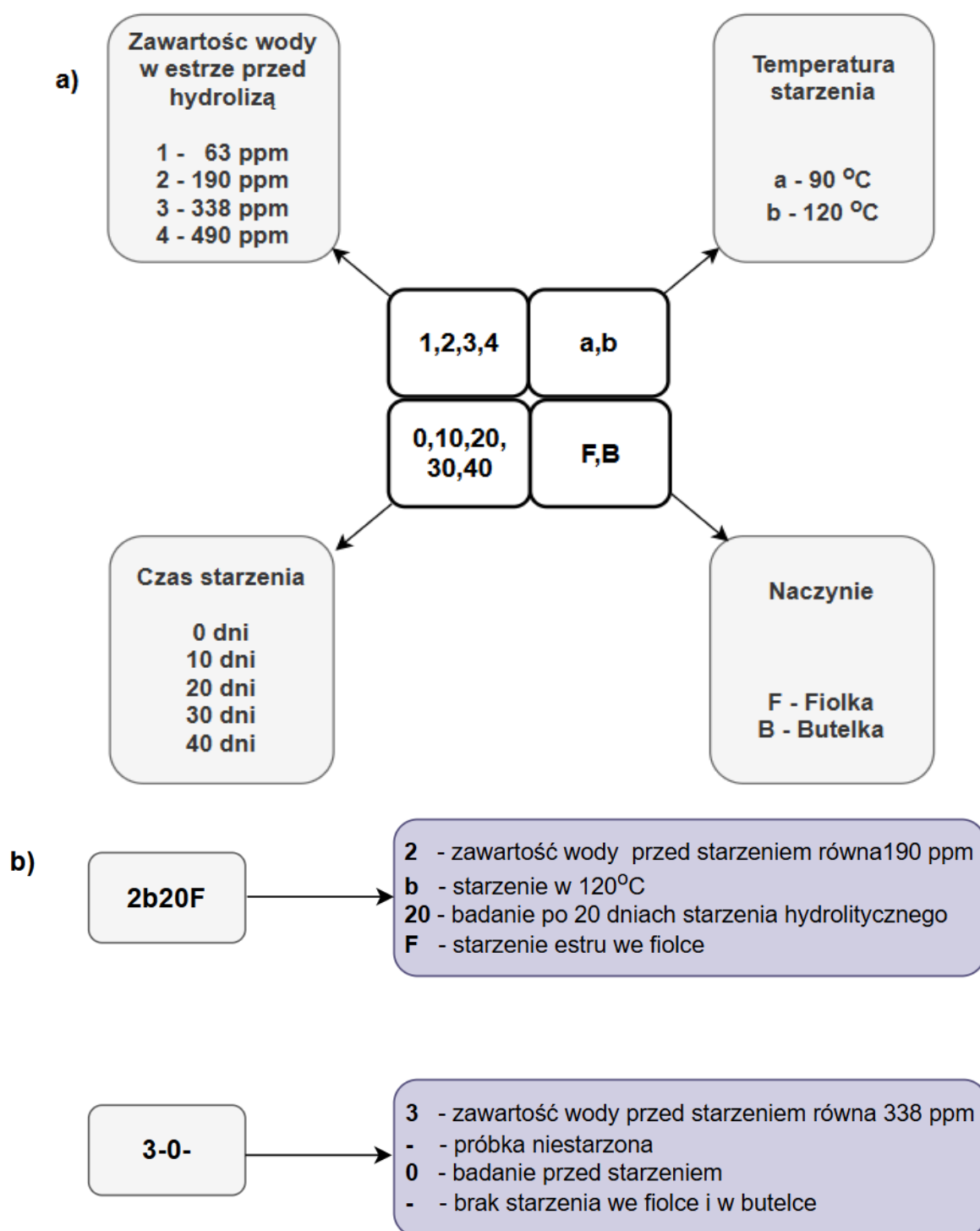
8.1.1. Cel i zakres prac

Starzenie hydrolityczne estru naturalnego zostało przeprowadzone w celu analizy wpływu tego typu degradacji na zmianę jego właściwości fizykochemicznych i elektrycznych. Spośród właściwości fizykochemicznych zbadano zawartość wody, liczbę kwasową, lepkość oraz napięcie międzyfazowe estru. Natomiast w ramach badań właściwości elektrycznych przeprowadzono pomiar napięcia przebicia, współczynnika strat dielektrycznych oraz rezystywności. Uzyskane wyniki pomiarów porównane zostały z wartościami kryterialnymi dla tej cieczy określonymi w normie IEC 62975:2024 [4]. Celem tego zabiegu było sprawdzenie czy produkty starzenia hydrolitycznego estru naturalnego wpływają na właściwości tej cieczy istotne z punktu widzenia eksploatacji i bezpieczeństwa pracy transformatora. Dokonano również oceny dynamiki procesu hydrolizy w zależności od początkowej zawartości wody w estrze i temperatury w jakiej proces ten był prowadzony. Uzyskane po procesie hydrolizy próbki estru naturalnego wykorzystano do przeprowadzenia analizy zmian jego struktury chemicznej (podrozdział 8.3) oraz oceny w jaki sposób te zmiany wpłynęły na rozpuszczalność wody w estrze (podrozdział 8.4).

8.1.2. Warunki starzenia hydrolitycznego

Do starzenia hydrolitycznego przygotowano ester naturalny FR3 o czterech początkowych poziomach zawartości wody równych 63 ppm, 187 ppm, 338 ppm i 491 ppm. Dla temperatury 20 °C wartości te odpowiadają wilgotności względnej równej odpowiednio 6,5 %, 19,1 %, 34,7 % i 50,4 %. A zatem wg normy IEC 62975:2024 [4] próbki te można zakwalifikować jako ester, kolejno o stanie dobrym oraz średnim i złym dla dwóch najwyższych poziomów zawilgocenia. Zróżnicowanie próbek pod względem zawartości wody osiągnięto w wyniku rozpuszczenia odpowiedniej ilości wody w estrze naturalnym. Proces rozpuszczania był kontrolowany za pomocą pomiaru zawartości wody wykonanego metodą miareczkowania Karla Fischera. Do procesu hydrolizy przygotowano 32 fiolki i 8 butelek wypełnionych w całej objętości estrem naturalnym, tak aby ograniczyć do minimum jego kontakt z powietrzem. Starzenie estru było prowadzone w temperaturze 90 °C i 120 °C przez czas 10, 20 30 i 40 dni. Dla próbek przed i po procesie starzenia, przygotowanych w butelkach, wykonano szerokie spektrum badań, które obejmowało pomiary właściwości elektrycznych i fizykochemicznych. Natomiast próbki starzone we fiolkach zostały wykorzystane do monitorowania dynamiki procesu hydrolizy. Dla tych próbek przeprowadzono pomiar zawartości wody i liczby kwasowej.

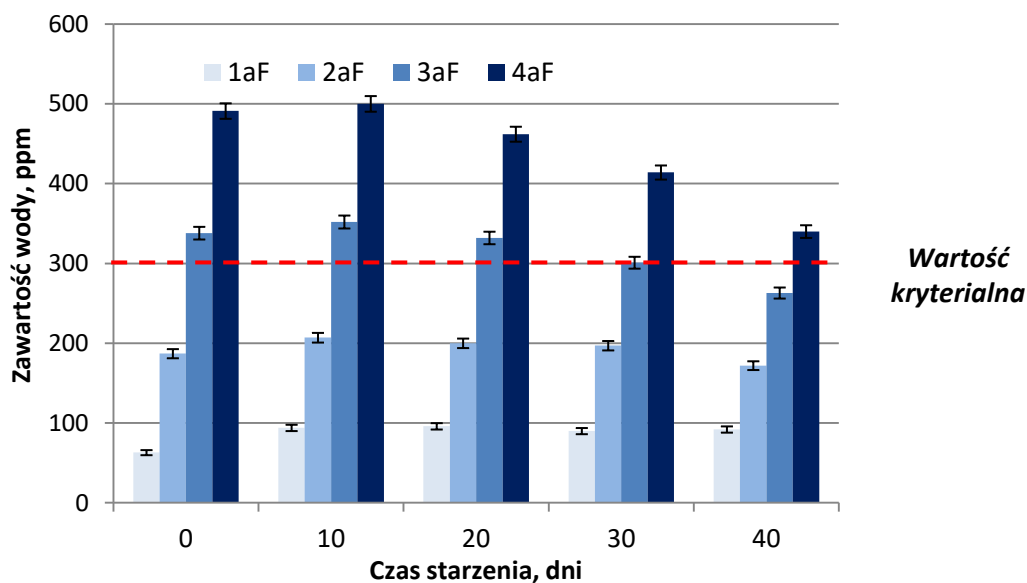
Z uwagi na mnogość wariantów starzenia hydrolitycznego zastosowano oznaczenia próbek jak na rysunku 8.1.



Rys. 8.1. Oznaczenia próbek;
a) wyjaśnienie oznaczenia próbek estru naturalnego, b) przykład

8.1.3. Wyniki badań właściwości estru naturalnego po starzeniu hydrolitycznym

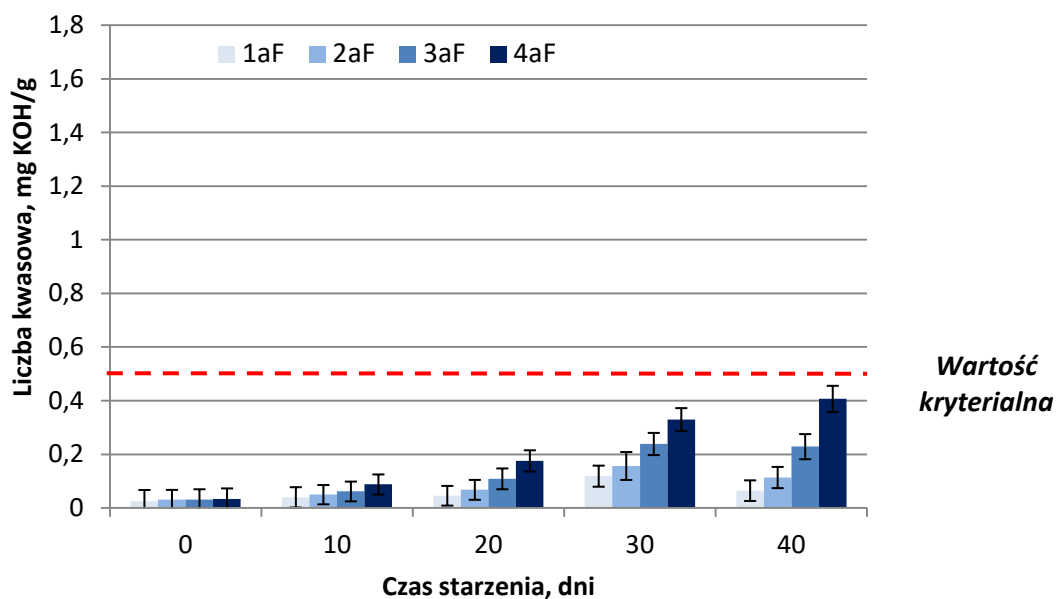
Na rysunku 8.2 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wody w estrze przed starzeniem (0 dni) oraz po upływie 10, 20, 30 i 40 dni starzenia hydrolitycznego prowadzonego w temperaturze 90 °C we fiolkach.



Rys. 8.2. Zawartość wody w estrze naturalnym przed starzeniem i po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C

W trakcie starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C zaobserwowano nieznaczny wzrost zawartości wody w trakcie pierwszych 10 dni starzenia. Może to świadczyć o reakcji oksydacji przebiegającej z udziałem tlenu rozpuszczonego w próbce estru. Na kolejnych etapach starzenia widoczny jest już ubytek wody charakterystyczny dla reakcji hydrolizy. Ubytek ten najwyraźniej zademonstrował się w próbkach o początkowej zawartości wody równej 338 ppm (3aF) i 490 ppm (4aF). W dwóch pozostałych próbkach ubytek wody był mniejszy. Ubytek wody w próbce był tym większy, im wyższa była początkowa zawartość wody w estrze przed starzeniem. Z uwagi na to, że woda stanowi substrat reakcji hydrolizy, reakcja ta zachodziła z większą dynamiką, jeśli substratu było więcej. Ponadto należy zauważyć, że w przypadku próbki 3aF po 40 dniach starzenia hydrolitycznego zawartość wody obniżyła się do poziomu poniżej 300 ppm, dla którego stan estru klasyfikuje się jako średni, zgodnie z danymi przytoczonymi w tablicy 2.7.

Z jednej strony proces hydrolizy prowadzi do zmniejszania zawartości wody w estrze na kolejnych etapach starzenia. Woda ta wchodząc w reakcję z resztami kwasowymi estru tworzy długołańcuchowe kwasy tłuszczowe, których obecność wpływa na wartość liczby kwasowej (rys. 8.3). W oparciu o wyniki przedstawione na rysunkach 8.2 i 8.3 stwierdzono, że wraz ze spadkiem zawartości wody w estrze dochodziło do sukcesywnego wzrostu liczby kwasowej, który był tym większy im więcej wody zostało zużyte w reakcji hydrolizy.



Rys. 8.3. Liczba kwasowa estru naturalnego przed starzeniem i po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C

W tablicy 8.1 przedstawiono zestawienie wyników badań właściwości estru naturalnego o różnym początkowym poziomie zawartości wody przed starzeniem i po upływie 40 dni starzenia hydrolitycznego prowadzonego w butelkach w temperaturze 90 °C.

Tablica 8.1. Zestawienie wyników właściwości estru przed i po 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C

Oznaczenie próbki	1-0-	1a40B	2-0-	2a40B	3-0-	3a40B	4-0-	4a40B
Czas starzenia, dni	0	40	0	40	0	40	0	40
Zawartość wody, ppm	63±3	86±4	187±6	151±5	338±8	200±6	491±10	221±6
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,03 ±0,02	0,07 ±0,07	0,03 ±0,02	0,24 ±0,07	0,03 ±0,02	0,57 ±0,08	0,03 ±0,02	1,01 ±0,1
Lepkość kinematyczna dla 40 °C, mm ² /s	33,0±6,3	33,4±6,4	33,1±6,4	33,3±6,4	33,0±6,3	34,4±6,4	33,0±6,3	33,4±6,4
Napięcie przebicia, kV	63,0	65,5	56,5	62,5	46,7	62,2	36,8	62,1
Współczynnik strat dielektrycznych dla 50 °C i 90 °C*, %	0,27	0,33	0,33	0,35	0,28	0,89	0,34	0,43
								2,12*
Rezystywność dla 50 °C, GΩm	57,5	47,7	49,0	41,3	52,0	21,7	42,1	30,4
Przenikalność elektryczna, -	3,05	3,05	3,07	3,05	3,07	3,06	3,06	3,06

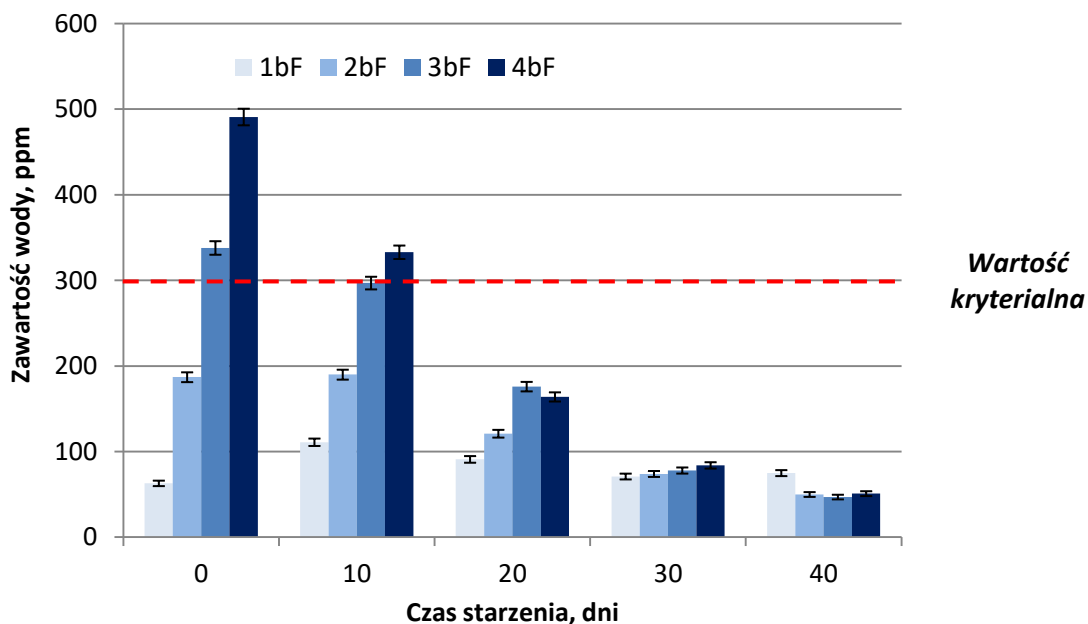
Wyniki badań właściwości estru naturalnego zostały odniesione do stanu estru naturalnego określonego w oparciu o przedziały wartości kryterialnych dla transformatorów o napięciu znamionowym powyżej 170 kV i poniżej 400 kV będących w trakcie eksploatacji zamieszczone w normie IEC 62975:2024 [4]. W tablicy 8.2 przedstawiono oznaczenia komórek w zależności od stanu estru naturalnego.

Tablica 8.2. Wyjaśnienie oznaczeń kolorów komórek w tablicy 8.1

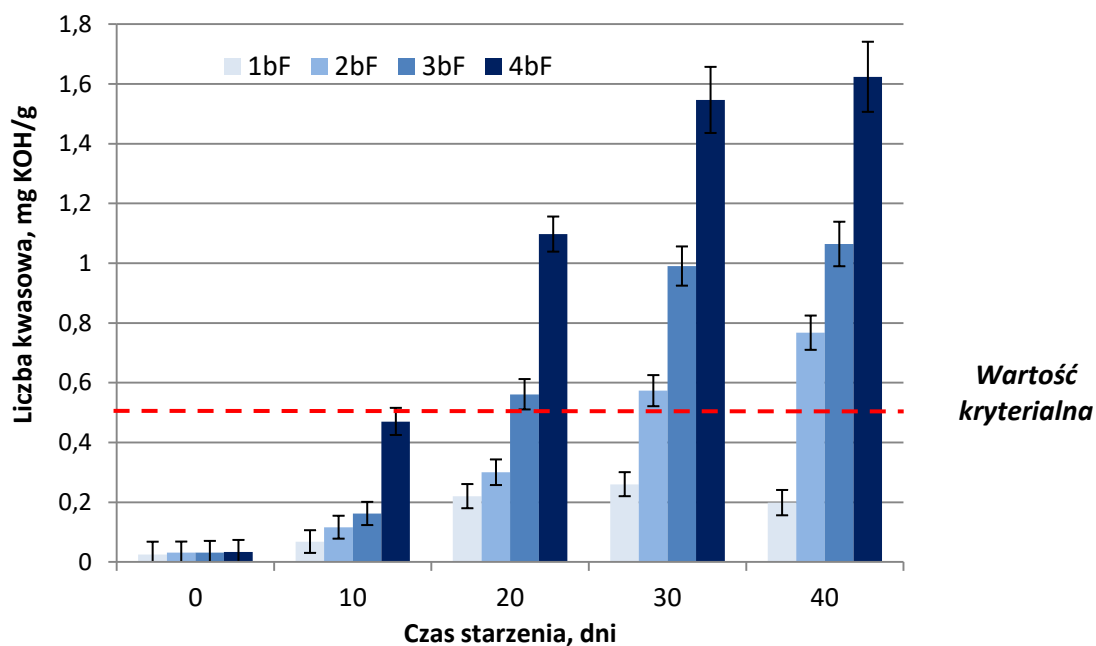
Kolor komórki	Stan estru naturalnego wg normy IEC 62975
	dobry
	średni
	zły
	brak danych

Z danych przedstawionych w tablicy 8.1 wynika, że proces hydrolizy spowodował spadek zawartości wody we wszystkich próbkach poza tą o najniższym wyjściowym poziomie zawilgocenia (1-0-). Ubytkowi wody w estrze towarzyszył wzrost liczby kwasowej, jednak kwasowe produkty starzenia hydrolitycznego nie spowodowały znacznego wzrostu lepkości estru. Ponadto w wyniku spadku zawartości wody w estrze w trakcie procesu hydrolizy doszło do poprawy napięcia przebicia, co jest szczególnie widoczne w przypadku próbek oznaczonych 3-0- i 4-0-, dla których to stan estru zmienił się ze złego na średni po zakończeniu starzenia hydrolitycznego. Należy zwrócić uwagę, że hydroliza estru nie wpłynęła w znaczący sposób na jego właściwości takie jak współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność i przenikalność elektryczna.

Analogiczny, jak wyżej opisany, proces starzenia hydrolitycznego estru przeprowadzono w temperaturze 120 °C. Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wody w estrze (rys. 8.4) oraz wartości liczby kwasowej estru (rys. 8.5) przed starzeniem (0 dni) oraz po upływie 10, 20, 30 i 40 dni starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120 °C prowadzonego we fiolkach.



Rys. 8.4. Zawartość wody w estrze naturalnym przed starzeniem i po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120 °C



Rys. 8.5. Liczba kwasowa estru naturalnego przed i po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120 °C

Wyniki pomiarów przedstawione na rysunku 8.4 i 8.5 potwierdzają wnioski uzyskane w przypadku starzenia prowadzonego w temperaturze 90 °C. Należy zwrócić uwagę, że dla najniższej początkowej zawartości wody w estrze po upływie 10 dni starzenia obserwuje się wzrost zawartości wody, co może świadczyć o reakcji utleniania estru wynikającej z obecności tlenu rozpuszczonego w tej cieczy. Dopiero w kolejnych etapach starzenia

zaobserwowano spadek zawartości wody. Ponadto w trakcie starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120 °C zaobserwowano większe spadki zawartości wody niż w temperaturze 90 °C, co również koresponduje z większym przyrostem liczby kwasowej estru. Stwierdzono zatem, że temperatura ma znaczący wpływ na tempo procesu hydrolizy.

W tablicy 8.3 przedstawiono porównanie właściwości estru naturalnego o różnym początkowym poziomie zawartości wody przed starzeniem i po upływie 40 dni starzenia hydrolitycznego prowadzonego w butelkach w temperaturze 120 °C.

Tablica 8.3. Zestawienie wyników właściwości estru przed i po procesie starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120°C

Oznaczenie próbki	1-0-	1b40B	2-0-	2b40B	3-0-	3b40B	4-0-	4b40B
Czas starzenia, dni	0	40	0	40	0	40	0	40
Zawartość wody, ppm	63 ±3	48 ±3	187 ±6	45 ±3	338 ±8	66 ±3	491 ±10	33 ±2
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,03 ±0,02	0,25 ±0,04	0,03 ±0,02	0,62 ±0,04	0,03 ±0,02	1,01 ±0,05	0,03 ±0,02	1,42 ±0,05
Lepkość kinematyczna dla 40 °C, mm ² /s	33,0 ±6,3	33,5 ±6,4	33,1 ±6,4	33,6 ±6,4	33,0 ±6,3	34,3 ±6,4	33,0 ±6,3	33,6 ±6,4
Napięcie międzyfazowe, mN/m	24,3	23,4	24,1	22,8	24,0	21,7	23,6	21,2
Napięcie przebicia, kV	63,7	70,0	56,5	60,9	46,7	55,5	36,8	59,2
Współczynnik strat dielektrycznych dla 50 °C, 90 °C*, %	0,27	0,63	0,33	0,67	0,28	1,52	0,34	0,94
								5,49*
Rezystywność dla 50 °C, GΩm	57,5	22,1	49,0	19,6	52,0	8,3	42,1	13,7
Przenikalność elektryczna, -	3,05	3,06	3,07	3,06	3,07	3,07	3,06	3,07

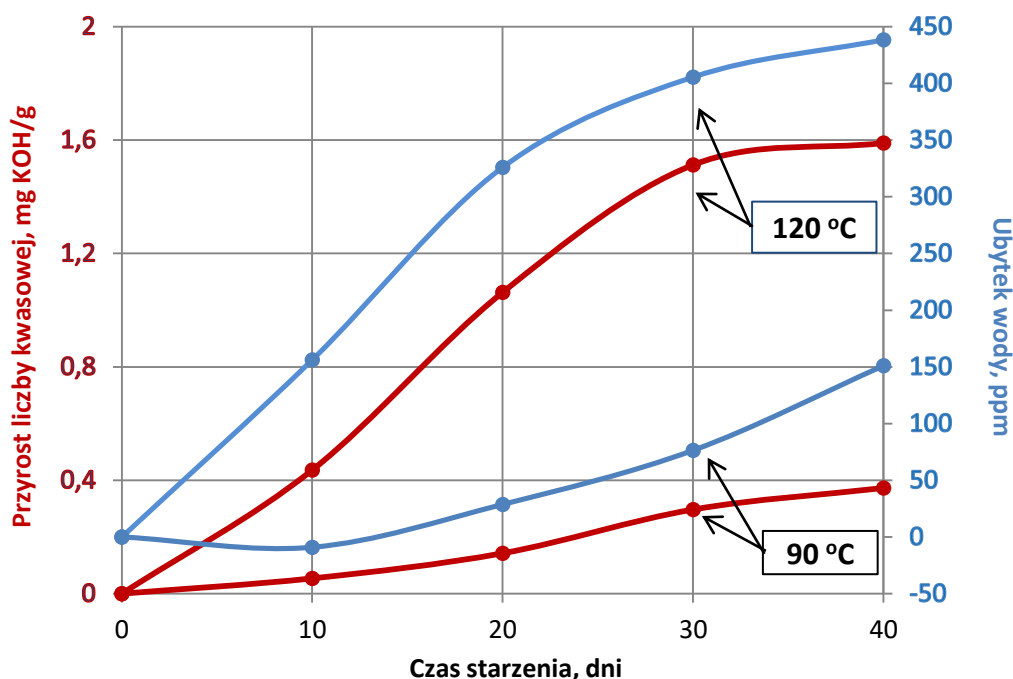
Z danych przedstawionych w tablicy 8.3 można wyciągnąć podobne wnioski jak na podstawie tablicy 8.1. Należy zauważyć, że podczas starzenia hydrolitycznego ubytek wody w estrze w trakcie procesu hydrolizy jest tym większy, im wyższa początkowa zawartość wody w estrze. Ubytkowi wody w estrze towarzyszy wzrost liczby kwasowej do wartości przekraczających wartość kryterialną. Pomimo że, wartość liczby kwasowej estru wskazuje na zły stan tej cieczy, napięcie przebicia uległo polepszeniu w trakcie starzenia na tyle znacząco, że jego stan pod tym względem poprawił się ze złego (próbka oznaczona 3-0- i 4-0) do średniego (próbka oznaczona 3b40B, 4b40B) lub ze średniego (próbka oznaczona 2-0-) do dobrego (próbka oznaczona 2b40B).

8.1.4. Dyskusja wyników – wnioski

Proces hydrolizy estru naturalnego jest mechanizmem starzenia, który wykazuje pewne pozytywne skutki dla właściwości tej cieczy elektroizolacyjnej. Główną oznaką tego procesu

jest ubytek wody, który wynika z reakcji wody z resztami kwasów tłuszczowych estru naturalnego. Prowadzi to do wzrostu liczby kwasowej estru, której wartość przekracza ustalone limity, jednak w wyniku zmniejszania zawartości wody poprawie ulega napięcie przebicia. Intensywność tego procesu zależy silnie od temperatury starzenia oraz od początkowej zawartości wody. Wysoka zawartość wody w estrze powoduje, że „chętniej” reaguje ona z estrem, co jest zgodne z teorią kinetyki reakcji chemicznej, wg której „im więcej substratu tym więcej produktu”.

W oparciu o dane zamieszczone na rysunkach od 8.2 do 8.5 przedstawiono porównanie dynamiki procesu hydrolizy estru naturalnego dla temperatury 90 °C i 120 °C (rys. 8.6).



Rys. 8.6. Przyrost liczby kwasowej i ubytek wody w estrze naturalnym w czasie starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C i 120 °C

Największa intensywność procesu hydrolizy została zaobserwowana w trakcie pierwszych 20 dni starzenia w temperaturze 120 °C. Ponadto zauważono, że prowadzenie procesu hydrolizy w temperaturze 120 °C prowadzi prawie do trzykrotnie wyższego ubytku zawartości wody niż w temperaturze 90 °C. Oznacza to, że intensywność tego procesu jest silnie zależna od temperatury.

Analizując dane przedstawione w tabelicy 8.3 dla starzenia hydrolitycznego prowadzonego w temperaturze 120 °C zaobserwowano, że po 40 dniach starzenia zawartość wody we wszystkich przygotowanych próbkach estru, niezależnie od ich początkowej zawartości wody, była na zbliżonym poziomie. Nasuwa to zatem pytanie czy istnieje graniczna ilość wody, poniżej której proces hydrolizy zostaje zatrzymany. Należy również podkreślić, że proces hydrolizy zarówno w temperaturze 90 °C jak i 120 °C nie wpływa zasadniczo na napięcie międzyfazowe oraz lepkość, co ma związek z produktami reakcji

hydrolizy estru. Głównymi produktami tej reakcji są długołańcuchowe kwasy słabe i niepolarne, które nie wpływają na napięcie międzyfazowe. Natomiast lepkość estru pozostaje praktycznie niezmienną w procesie starzenia, co wynika z braku wysycania wiązań podwójnych w jego strukturze.

8.2. Starzenie oksydacyjne

8.2.1. Cel i zakres prac

Celem przeprowadzonego starzenia oksydacyjnego estru naturalnego była ocena wpływu tego rodzaju degradacji na właściwości fizykochemiczne i elektryczne estru. Spośród właściwości fizykochemicznych zbadano zawartość wody, liczbę kwasową, lepkość oraz napięcie międzyfazowe estru. Natomiast w ramach badań właściwości elektrycznych przeprowadzono pomiar napięcia przebicia, współczynnika strat dielektrycznych oraz rezystywności. Podobnie jak w przypadku właściwości estru po procesie hydrolizy, tak i dla procesu utleniania, wyniki pomiarów zostały odniesione do stanu estru naturalnego zgodnie z przedziałami wartości kryterialnych dla tej cieczy określonymi w normie IEC 62975:2024 [4]. Celem tego zabiegu było sprawdzenie czy produkty starzenia oksydacyjnego estru naturalnego wpływają na właściwości tej cieczy istotne z punktu widzenia eksploatacji i bezpieczeństwa pracy transformatora. Ponadto w trakcie procesu starzenia, co 10 dni pobierano próbki estru naturalnego w celu przeprowadzenia pomiaru widma absorbancji i obserwacji zmian w strukturze chemicznej zachodzących na kolejnych etapach utleniania. Po zakończeniu procesu utleniania próbka starzona przez 40 dni została poddana analizie kwasów tłuszczowych (podrozdział 8.3) oraz posłużyła do badania rozpuszczalności wody (podrozdział 8.4).

8.2.2. Warunki starzenia oksydacyjnego

Do procesu starzenia oksydacyjnego przygotowano ester naturalny o niskiej zawartości wody, tak aby ograniczyć możliwość reakcji hydrolizy. W tym celu ester naturalny w szklanym naczyniu umieszczono w cieplarni w temperaturze 120 °C. Starzenie odbywało się w układzie otwartym z dostępem powietrza i trwało 40 dni, w trakcie których co 10 dni pobierano próbkę estru i badano zawartość wody, liczbę kwasową, lepkość kinematyczną, współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność oraz przenikalność elektryczną. Po upływie 40 dni starzenia oprócz wymienionych wyżej właściwości estru, zmierzono dodatkowo napięcie międzyfazowe oraz napięcie przebicia estru.

8.2.3. Wyniki badań właściwości estru naturalnego po starzeniu oksydacyjnym

W tablicy 8.4 zostały przedstawione wyniki badań właściwości estru na kolejnych etapach starzenia oksydacyjnego. Podobnie jak dla starzenia hydrolitycznego, zmierzone wartości zostały odniesione do wartości kryterialnych określonych w normie IEC 62975:2024 [4].

Tablica 8.4. Wyniki badań właściwości estru przed starzeniem i po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia oksydacyjnego w temperaturze 120 °C

Czas starzenia, dni	0	10	20	30	40
Zawartość wody, ppm	77±4	84±4	76±4	87±4	101±4
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,03 ±0,02	0,30 ±0,02	0,79 ±0,03	1,26 ±0,03	1,85 ±0,07
Lepkość kinematyczna dla 40 °C, mm ² /s	33,2±6,4	42,4±8,1	53,6±10,3	74,3±14,2	133,9±25,7
Napięcie międzyfazowe, mN/m	24,3	-	-	-	14,7
Napięcie przebicia, kV	63,0	-	-	-	52
Współczynnik strat dielektrycznych dla 50 °C i 90 °C*, %	0,29	1,01	1,47	2,09	2,43
	1,11*				13,40*
Rezystywność dla 50 °C, GΩm	49,9	12,9	8,4	5,6	4,9
Przenikalność elektryczna, -	3,06	3,21	3,23	3,32	3,52

W trakcie starzenia oksydacyjnego, podobnie jak w przypadku hydrolizy, dochodziło do sukcesywnego wzrostu liczby kwasowej estru, której wartość po upływie 20 dni starzenia świadczyła o złym stanie estru. W odróżnieniu od procesu hydrolizy, w trakcie utleniania dochodziło do groźnego wzrostu lepkości estru, której wartość przekroczyła dopuszczalny poziom już po upływie 10 dni starzenia. Wzrost lepkości estru w trakcie procesu utleniania jest bezpośrednio związany z produktami starzenia powstającymi w wyniku oddziaływania tlenu na strukturę chemiczną estru. W trakcie starzenia odnotowano również sukcesywny spadek rezystywności estru oraz wzrost przenikalności elektrycznej. Ponadto po upływie 40 dni starzenia stwierdzono pogorszenie napięcia międzyfazowego oraz napięcia przebicia estru, których wartość świadczyła o średnim stanie estru naturalnego. Wartość współczynnika strat dielektrycznych po upływie 40 dni starzenia, którego pomiar wykonano w temperaturze 90 °C, wzrosła ponad 10-krotnie w stosunku do wartości początkowej. Uzyskana wartość tego parametru równa 13,40 % nadal mieści się w zakresie dobrego stanu estru, jednak znajduje się już blisko granicznego poziomu 15 %, powyżej którego stan estru klasyfikuje się już jako średni.

8.2.4. Dyskusja wyników – wnioski

Starzenie oksydacyjne estru naturalnego prowadzi do innych zmian w estrze naturalnym niż starzenie hydrolityczne. Zasadnicza różnica wynika z różnych produktów starzenia generowanych w obu procesach. W przypadku utleniania wzrost liczby kwasowej estru

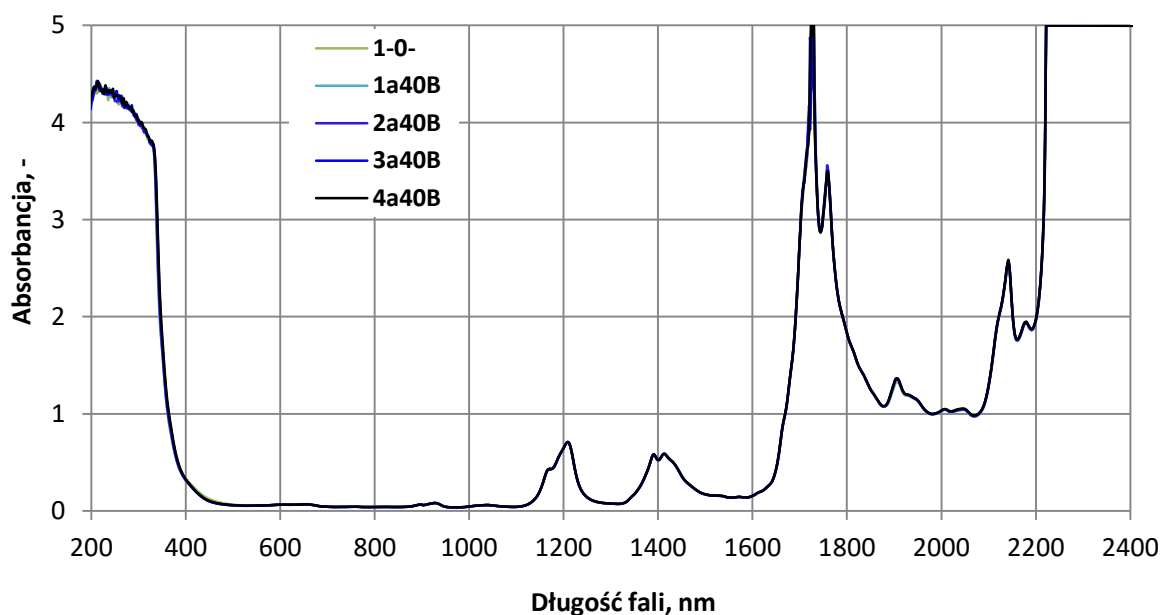
wynika z obecności średnio i krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Ponadto dochodzi do wysycania wiązań podwójnych w tych kwasach, co powoduje groźny wzrost lepkości powyżej wartości kryterialnej. Z powodu krótszego łańcucha węglowodorowego w powstających kwasach tłuszczowych, są one uważane za kwasy o większej aktywności chemicznej i polarności w porównaniu do kwasów długołańcuchowych powstających w trakcie procesu hydrolizy. Większa aktywność chemiczna oraz polarność produktów reakcji utleniania estru powoduje, że właściwości estru takie jak napięcie przebicia, współczynnik strat dielektrycznych oraz rezystywność tej cieczy ulegają pogorszeniu w trakcie utleniania. O obecności polarnych produktów starzenia świadczy spadek napięcia międzyfazowego estru oraz znaczny wzrost przenikalności elektrycznej w trakcie utleniania, który może mieć korzystny wpływ na rozkład natężenia pola elektrycznego.

8.3. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na strukturę chemiczną estru naturalnego

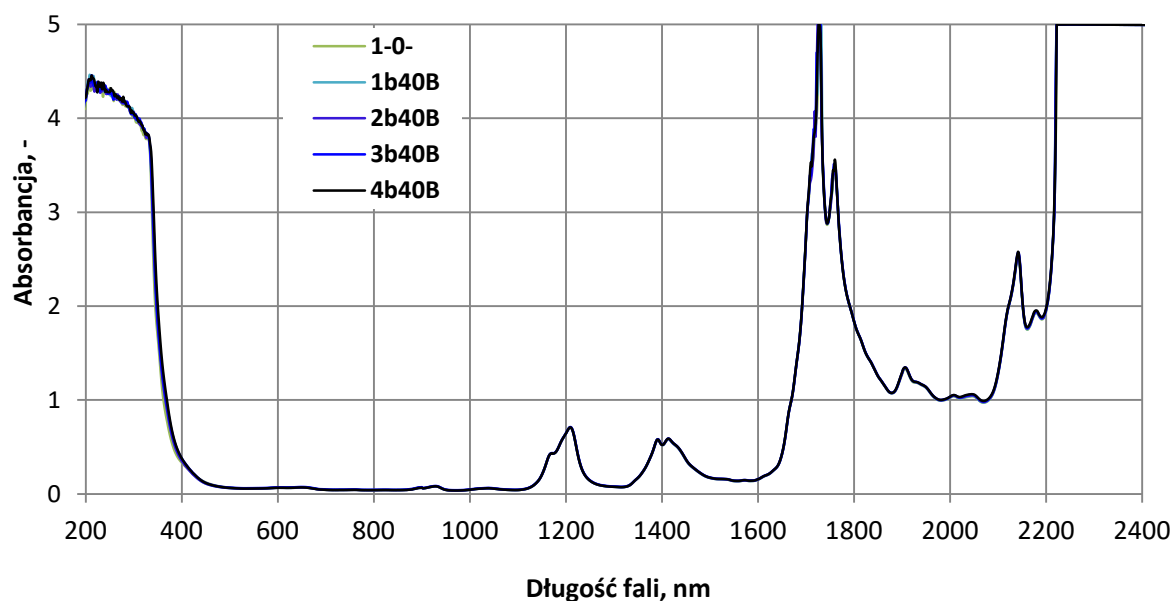
8.3.1. Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych

W celu analizy zmian struktury chemicznej estru naturalnego zachodzących w trakcie starzenia hydrolitycznego oraz oksydacyjnego przeprowadzono badania spektrofotometryczne widma absorbancji estru naturalnego w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm. Tego rodzaju pomiary pozwalają na potwierdzenie zmiany barwy estru, co jest widoczne jako wzrost absorbancji w widzialnym zakresie długości fali. Ponadto dla przedziału długości fali od 2000 nm do 2100 nm możliwe jest również zaobserwowanie obecności wiązania karbonylowego $C=O$, charakterystycznego dla aldehydów i ketonów zaliczanych do produktów oksydacyjnego starzenia estru. Zgodnie z prawem Lamberta-Beera wzrost absorbancji dla danej długości fali w porównaniu z próbką początkową odpowiada wyższemu stężeniu jakiejś substancji lub też większej liczbie określonych wiązań.

Na rysunkach 8.7 i 8.8 przedstawiono widma absorbancji estru naturalnego przed procesem starzenia oraz estru o różnych początkowych poziomach zawilgocenia po upływie 40 dni starzenia hydrolitycznego prowadzonego w butelkach w temperaturze 90 °C i 120 °C.



Rys. 8.7. Absorbancja w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm dla estru naturalnego przed starzeniem (1-0-) i estru o różnej początkowej zawartości wody (1a40B, 2a40B, 3a40B, 4a40B) po 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C

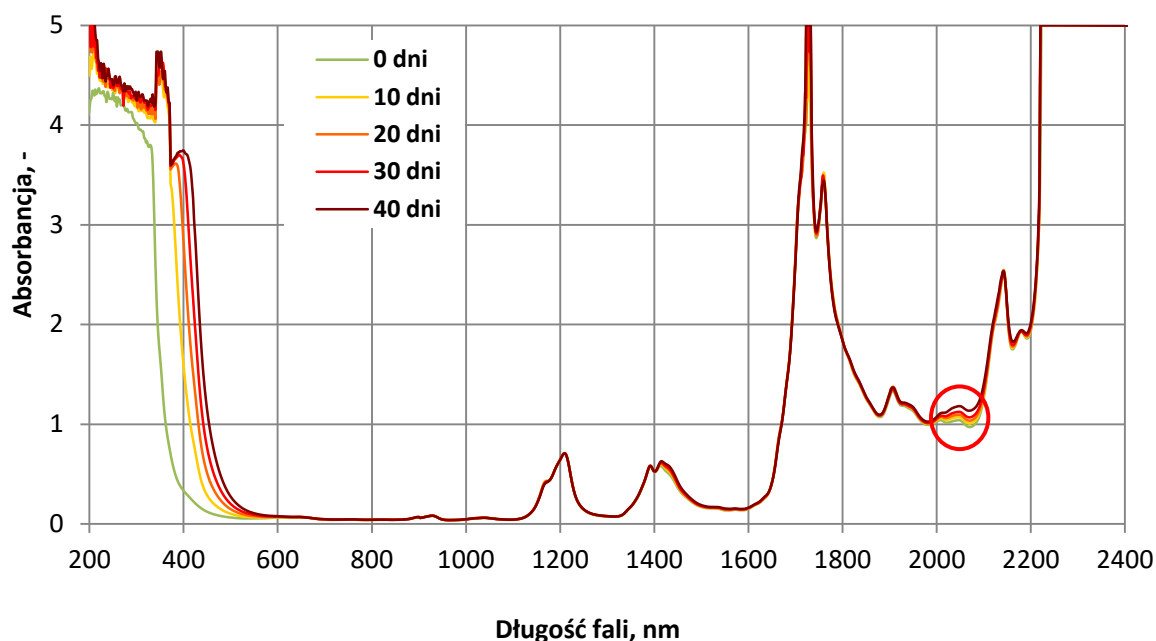


Rys. 8.8. Absorbancja w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm dla estru naturalnego przed starzeniem (1-0-) i estru o różnej początkowej zawartości wody (1b40B, 2b40B, 3b40B, 4b40B) po 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120 °C

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że widma absorbancji dla estru niestarzonego oraz dla próbek estru o różnym początkowym poziomie zawilgocenia poddanych procesowi starzenia pokrywają się. Wniosek ten dotyczy estru zestarzonego zarówno w temperaturze 90 °C jak i 120 °C. Fakt ten świadczy, że nie doszło do radykalnych

zmian struktury chemicznej estru naturalnego po procesie starzenia hydrolitycznego widocznych w zakresie spektrofotometrii NIR-Vis-UV.

Dla procesu starzenia oksydacyjnego zmiany struktury chemicznej estru naturalnego były kontrolowane za pomocą pomiarów widma absorbancji wykonywanych co 10 dni starzenia. Wszystkie uzyskane widma absorbancji wykonywane dla estru naturalnego po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia zostały zestawione wraz z widmem absorbancji dla estru naturalnego niestarzzonego na rysunku 8.9.



Rys. 8.9. Widma absorbancji w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm dla estru naturalnego niestarzzonego (0 dni) oraz dla estru naturalnego po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia oksydacyjnego w temperaturze 120 °C

Na podstawie widm absorbancji przedstawionych na rysunku 8.9 stwierdzono, że próbka estru starzona przez 10 dni wykazuje wyższe wartości absorbancji w zakresie długości fali od 380 nm do 600 nm w porównaniu z próbką niestarszoną, co świadczy o zwiększonej zdolności pochłaniania promieniowania w tym obszarze spektralnym. Z uwagi na to, że wskazany przedział długości fali odpowiada zakresowi widzialnemu, intensywniejsza absorpcja światła w tym zakresie koresponduje ze zmianą zabarwienia estru z zielonej na żółtą. Kolejne pomiary widm absorbancji dla estru po 20, 30 i 40 dniach starzenia wykazały systematyczny wzrost absorbancji w tym samym zakresie długości fali, co świadczy o zmianie barwy estru w kierunku ciemniejszych odcieni i jednocześnie stanowi dowód na postępujący proces utleniania. Ponadto dla tych samych próbek estru odnotowano sukcesywny wzrost absorbancji w zakresie długości fali od 2000 nm do 2100 nm, co zostało zaznaczone na rysunku 8.9 czerwonym okręgiem. Świadczy to o zwiększającej się liczbie wiązań karbonylowych C=O i wskazuje na tworzenie się produktów starzenia takich jak ketony i aldehydy. Obecność tych związków chemicznych jest charakterystyczna dla procesu

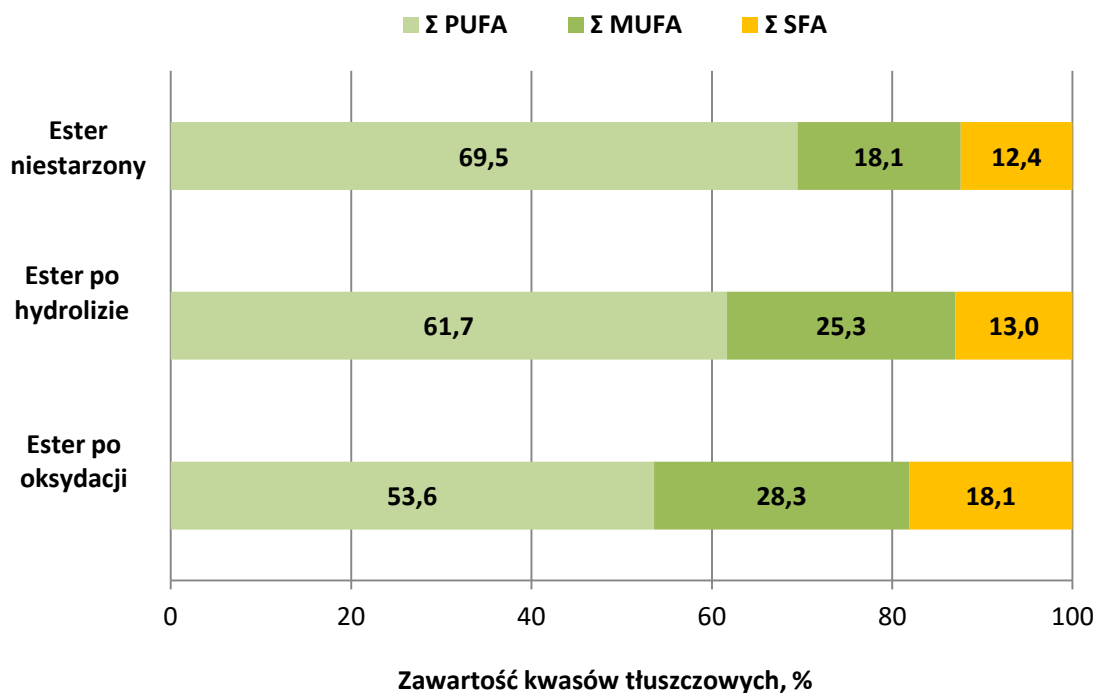
utleniania estru naturalnego. Na podstawie wyżej przedstawionych wniosków można stwierdzić, że widma absorbancji estru naturalnego mogą posłużyć do rozróżnienia obu mechanizmów starzenia tej cieczy.

8.3.2. Wyniki pomiarów zawartości kwasów tłuszczowych

Dla wybranych próbek estru naturalnego przed procesem starzenia oraz po procesie starzenia hydrolitycznego oraz oksydacyjnego przeprowadzono analizę składu kwasów tłuszczowych. Do badań wytypowano ester naturalny niestarzony (1-0-) oraz dwie próbki estru po 40 dniach starzenia w temperaturze 120 °C – ester naturalny o najwyższej początkowej zawartości wody po procesie starzenia hydrolitycznego (4b40B) oraz ester naturalny po starzeniu oksydacyjnym (40 dni). W tablicy 8.5 przedstawiono procentową zawartość wybranych kwasów tłuszczowych w strukturze estru naturalnego przed starzeniem oraz po starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym. Kolorem **pomarańczowym** oznaczono kwasy nasycone, kolorem **ciemnozielonym** kwasy jednonienasycone oraz kolorem **jasnozielonym** kwasy wielonienasycone. Następnie na rysunku 8.10 zestawiono procentową zawartość kwasów nasyconych, jedno i wielonienasyconych w estrze niestarzonym oraz po procesie hydrolizy i utleniania.

Tablica 8.5. Zawartość wybranych kwasów tłuszczowych w estrze naturalnym przed starzeniem oraz po 40 dniach starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego w temperaturze 120 °C

Rodzaj kwasu tłuszczowego	Liczba węgli : liczba wiązań podwójnych	Ester niestarzony	Ester po hydrolizie	Ester po oksydacji
Kwas kapronowy	C6:0	-	-	0,079
Kwas kaprylowy	C8:0	-	-	0,722
Kwas mirystynowy	C14:0	0,042	0,043	0,05
Kwas palmitynowy	C16:0	10,567	10,964	14,123
Kwas stearynowy	C18:0	1,276	1,436	1,863
Kwas oleinowy	C18:1	14,151	20,742	24,78
Kwas linolowy	C18:2	66,795	59,718	49,948
Kwas arachidowy	C20:0	-	0,107	0,048
Kwas eikozenowy	C20:1	3,139	3,738	1,688
Kwas behenowy	C22:0	-	0,011	-
Kwas erukowy	C22:1	0,138	-	-
Kwas nerwonowy	C24:1	-	0,018	-



Rys. 8.10. Procentowa zawartość wielonienasyconych (**PUFA**), jednonienasyconych (**MUFA**) oraz nasyconych (**SFA**) kwasów tłuszczowych w estrze naturalnym przed i po starzeniu hydrolitycznym oraz oksydacyjnym

Na podstawie analizy danych przedstawionych w tabelicy 8.5 i na rysunku 8.10 stwierdzono, że w przypadku procesu hydrolizy doszło do nieznacznego wzrostu zawartości kwasów nasyconych i jednonienasyconych oraz zauważono spadek zawartości kwasu linolowego, który jest kwasem wielonienasyconym, a zatem sumaryczna liczba wiązań nienasyconych zmniejszyła się podczas tego procesu starzenia. Nie doprowadziło to jednak do groźnego wzrostu lepkości ponad wartość kryterialną. Z kolei w estrze naturalnym poddanym procesowi utleniania zauważono radykalny wzrost zawartości kwasów nasyconych jak również znaczący spadek zawartości kwasów wielonienasyconych. W przeprowadzonej analizie kwasów tłuszczowych stwierdzono również obecność kwasu kapronowego i kaprylowego, należących odpowiednio do kwasów krótko i średniołańcuchowych.

8.3.3. Dyskusja wyników – wnioski

Zarówno mechanizm starzenia hydrolitycznego jak i oksydacyjnego prowadzi do zmian w obrębie struktury chemicznej estru naturalnego. W przypadku estru naturalnego starzonego hydrolitycznie zmiany dotyczą niewielkiego wzrostu zawartości kwasów nasyconych oraz jednonienasyconych. Powstające kwasy jednonienasycone są kwasami długołańcuchowymi uważanymi za kwasy słabe. Tego typu produkty starzenia nie prowadzą do radykalnego pogorszenia właściwości estru naturalnego takich jak lepkość kinematyczna, napięcie międzyfazowe, współczynnik strat dielektrycznych, przenikalność elektryczna. Ponadto nie wpływają negatywnie na wartość napięcia przebicia, które ulega istotnej

poprawie w wyniku spadku zawartości wody w trakcie procesu hydrolizy. Z kolei w widmach absorpcji wykonanych dla estru naturalnego po procesie hydrolizy nie zaobserwowano wzrostu absorpcji ani w zakresie światła widzialnego, ani przy długościach fali charakterystycznych dla wiązania karbonylowego. Oznacza to, że nie nastąpiła zmiana zabarwienia próbki ani wzrost zawartości grup karbonylowych w estrze.

Natomiast w trakcie procesu utleniania estru zaobserwowano zmianę zabarwienia cieczy, widoczną jako wzrost absorpcji w zakresie długości fali odpowiadającym światłu widzialnemu. Ponadto wzrost absorpcji w zakresie długości fali od 2000 nm do 2100 nm dla estru kolejno po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia oksydacyjnego świadczy o powstawaniu aldehydów i ketonów przez cały czas trwania tego procesu. Za groźne pogorszenie lepkości w przypadku reakcji utleniania estru odpowiada znaczny wzrost zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, jak równie duży ubytek zawartości kwasów wielonienasyconych w stosunku do zawartości tych kwasów w niestarszonym estrze naturalnym. Z kolei obecność polarnych produktów starzenia takich jak aldehydy, ketony oraz kwasy krótko i średniołańcuchowe wpłynęła na pogorszenie takich właściwości estru naturalnego jak napięcie przebicia i napięcie międzyfazowe. Zaobserwowano również znaczący wzrost przenikalności elektrycznej wynikający z dużej ilości polarnych produktów starzenia.

8.4. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na rozpuszczalność wody w estrze naturalnym i krzywe równowagi zawilgocenia w układzie papier-ester

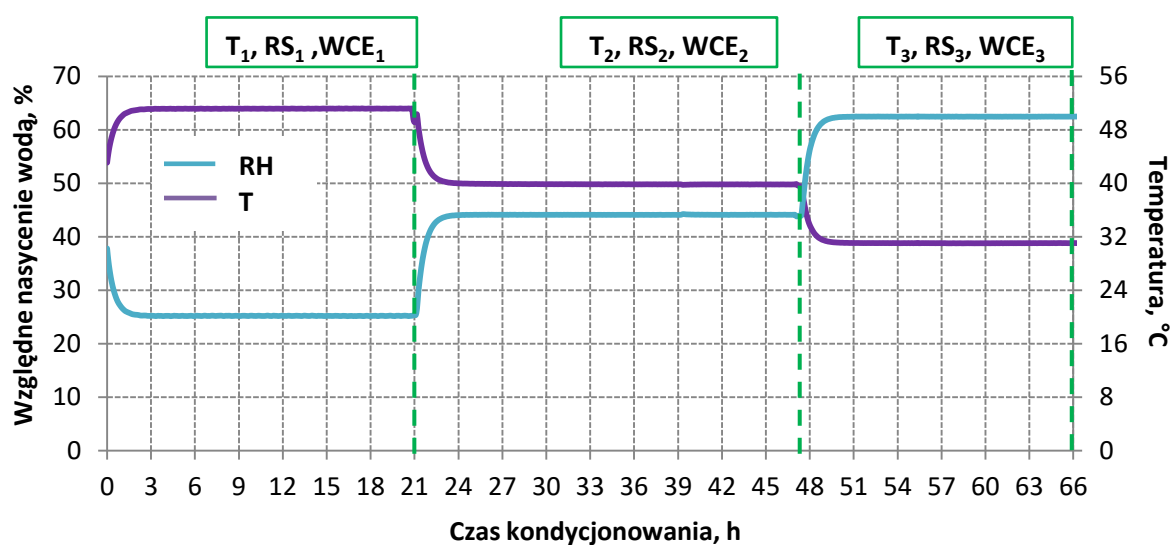
8.4.1. Cel i zakres prac

W związku z opisanymi zmianami struktury chemicznej estru naturalnego po procesach starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego oraz obecnością polarnych produktów rozkładu estru (podrozdział 8.3), stwierdzono, że konsekwencją tego mogą być zmiany rozpuszczalności wody w tej cieczy elektroizolacyjnej.

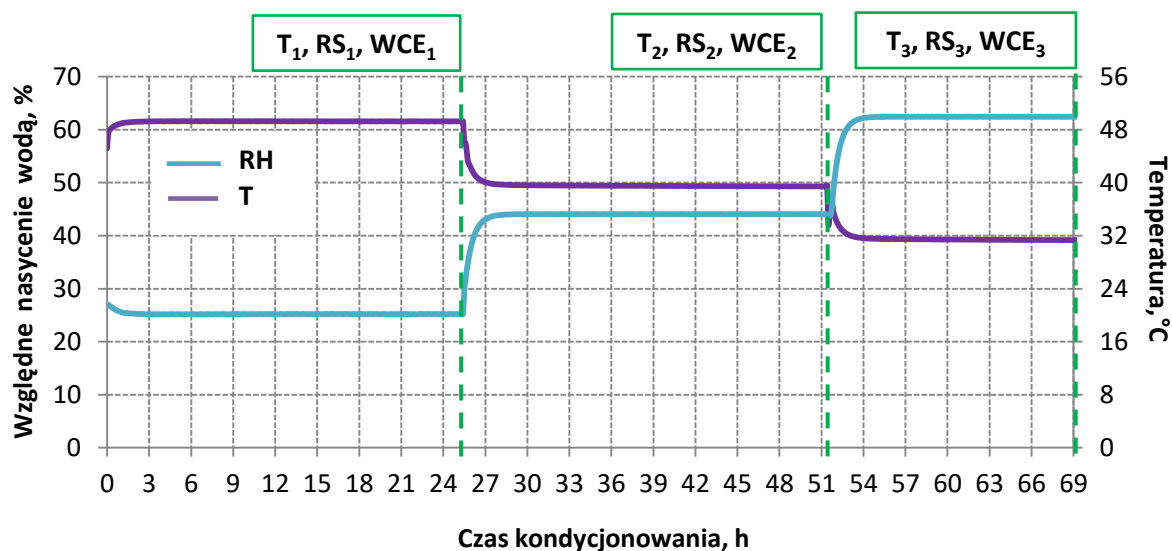
Badania rozpuszczalności wody przeprowadzono dla estru naturalnego niestarszonego jak i estru po starzeniu hydrolitycznym oraz oksydacyjnym trwającym 40 dni w temperaturze 120 °C. Z próbek starzonych hydrolitycznie wybrano tę, która charakteryzowała się najwyższym początkowym poziomem zawilgocenia (4b40B). Próbką ta została wytypowana do badań ze względu na największy spadek zawartości wody w procesie hydrolizy, który koresponduje z największą intensywnością tej reakcji. Badania przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 7. Założono, że spodziewana zmiana rozpuszczalności wody w estrze poddanemu obu procesom starzenia może wpłynąć na rozkład zawilgocenia w układzie papier-ester. Z tego względu dodatkowym etapem prac było sporządzenie krzywych równowagi zawilgocenia w układzie składającym się z izolacji celulozowej oraz estru nowego lub estru po starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym.

8.4.2. Wyniki badań

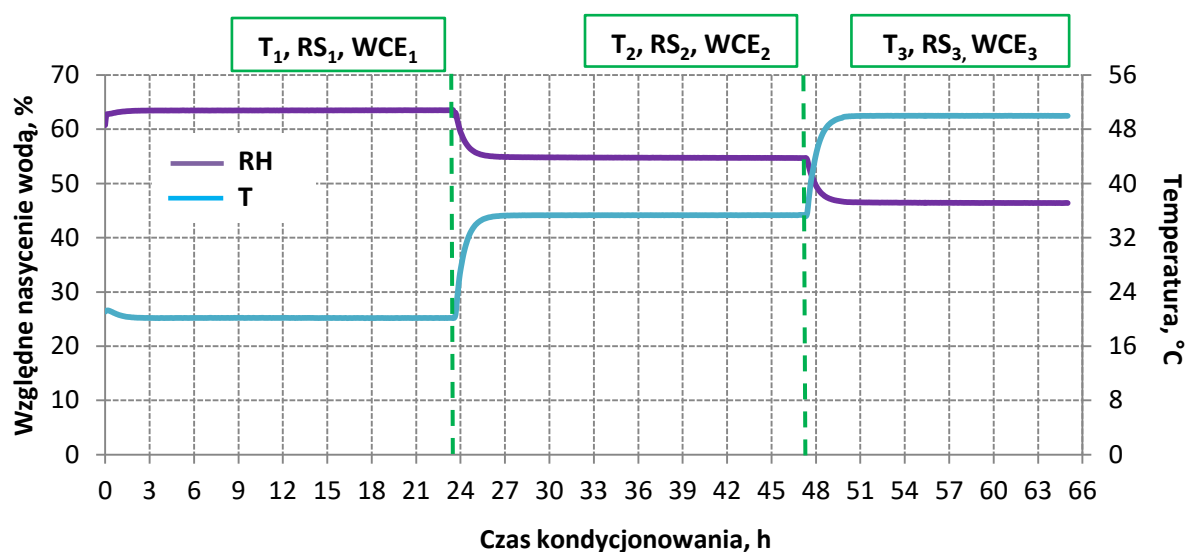
Na rysunkach 8.11, 8.12 i 8.13 przedstawiono wartości względnego nasycenia estru wodą oraz temperatury estru w funkcji czasu jego kondycjonowania dla każdej z badanych próbek. Z danych przedstawionych na rysunkach wynika, że czas stabilizacji temperatury i względnego nasycenia estru wynosił około 3 h. Do wyznaczenia współczynników A i B potrzebnych do opisu rozpuszczalności wody w funkcji temperatury wykorzystywano zestawy danych T_i , RS_i i WCE_i zmierzone po około 24 h kondycjonowania estru na różnych poziomach temperatury, co zaznaczono na rysunkach zieloną przerywaną linią.



Rys. 8.11. Względne nasycenie wodą i temperatura niestaryzonego estru naturalnego w czasie jego kondycjonowania kolejno w temperaturze 20 °C, 35 °C i 50 °C



Rys. 8.12. Względne nasycenie wodą i temperatura estru naturalnego po starzeniu hydrolitycznym w czasie jego kondycjonowania kolejno w temperaturze 20 °C, 35 °C i 50 °C

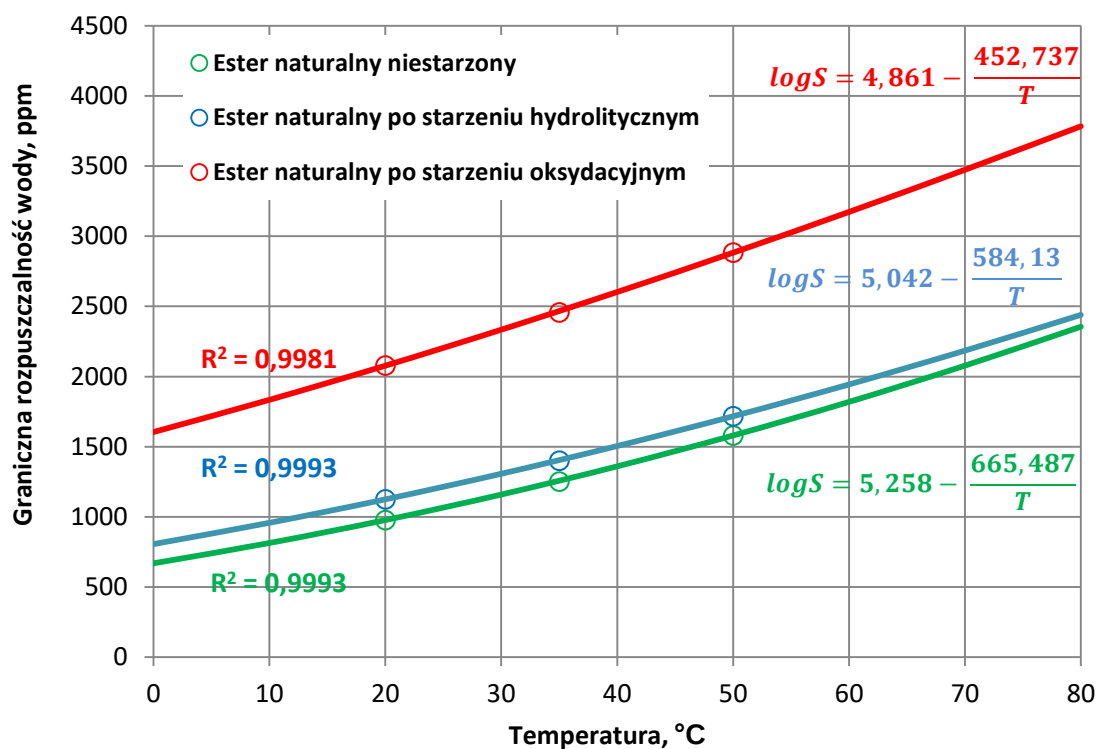


Rys. 8.13. Względne nasycenie wodą i temperatura estru naturalnego po starzeniu oksydacyjnym w czasie jego kondycjonowania kolejno w temperaturze 20 °C, 35 °C i 50 °C

W tabelicy 8.6 zestawiono wyniki pomiarów temperatury, względnego nasycenia estru wodą oraz zawartości wody w badanych próbkach estru, które zostały wykorzystane do obliczenia współczynników A i B. Graniczna rozpuszczalność wody w estrze została obliczona dla podanych w tabelicy wartości temperatury w oparciu o zmierzoną metodą Karla Fischera zawartość wody oraz względne nasycenie estru wodą zmierzone przy użyciu czujnika pojemnościowego. Na rysunku 8.14 przedstawiono zależność granicznej rozpuszczalności wody w badanych próbkach estru w funkcji temperatury wyznaczoną w oparciu o obliczone współczynniki A i B.

Tablica 8.6. Wyniki pomiarów temperatury, wilgotności względnej, zawartości wody oraz obliczone wartości rozpuszczalności wody oraz współczynniki A i B dla badanych próbek estru

Opis próbki	Temperatura, °C	Wilgotność względna, %	Zawartość wody, ppm	Graniczna rozpuszczalność wody, ppm	A	B
Ester naturalny niestarzony	20,15	63,97	629	983	5,258	665,487
	35,27	49,78	623	1252		
	49,95	38,80	615	1585		
Ester naturalny po starzeniu hydrolytycznym	20,16	61,57	696	1130	5,042	584,13
	35,26	49,29	690	1400		
	49,94	39,08	673	1722		
Ester naturalny po starzeniu oksydacyjnym	20,18	63,50	1327	2089	4,861	452,737
	35,30	54,67	1343	2457		
	49,95	46,38	1342	2893		



Rys. 8.14. Graniczna rozpuszczalność wody w estrze naturalnym niestarzonym i w estrze po starzeniu hydrolitycznym oraz oksydacyjnym

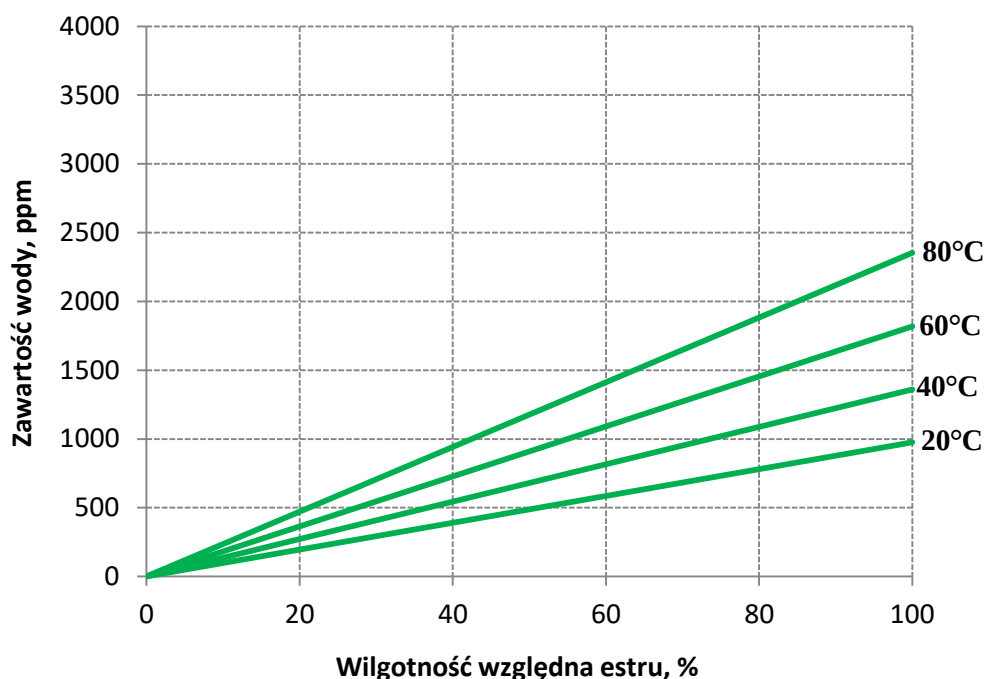
Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 8.14 stwierdzono, że zarówno starzenie hydrolityczne jak i oksydacyjne estru mają wpływ na jego graniczną rozpuszczalność wody. W przypadku estru naturalnego po procesie hydrolizy, zauważono nieznaczny wzrost granicznej rozpuszczalności wody w estrze w porównaniu do estru niestarzonego. Natomiast znaczny wzrost tej właściwości w stosunku do estru niestarzonego zaobserwowano w estrze naturalnym po starzeniu oksydacyjnym. Zmiany granicznej rozpuszczalności wody w estrze naturalnym zachodzące w trakcie procesów starzenia zależą od polarności produktów starzenia. W przypadku procesu oksydacji, potwierdzona została obecność kwasów średnio i krótkołańcuchowych oraz wiązania karbonylowego. W porównaniu do kwasów długołańcuchowych powstających w procesie hydrolizy, kwasy krótko i średniołańcuchowe wykazują większą polarność ze względu na krótszy łańcuch węglowodorowy w cząsteczce niż w kwasach długołańcuchowych. Z kolei wiązanie karbonyłowe charakterystyczne dla związków chemicznych takich jak aldehydy czy ketony również jest polarne, co w znacznej mierze przyczyniło się do wzrostu rozpuszczalności wody w estrze po procesie oksydacji.

W celu sprawdzenia poprawności zastosowanej metody wyznaczania współczynników A i B, porównano wyniki granicznej rozpuszczalności wody w estrze niestarzonym obliczone na podstawie wyznaczonych w niniejszej pracy oraz zaczerpniętych z literatury (tablica 2.11) współczynników. Obliczone wartości granicznej rozpuszczalności wody dla temperatury

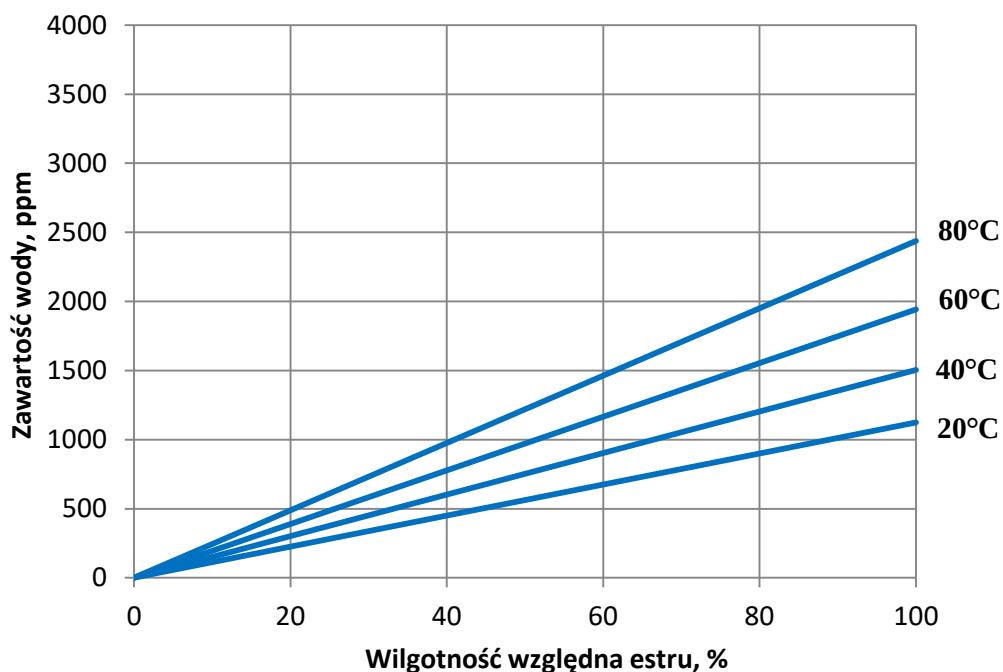
50 °C wynoszą odpowiednio 1580 ppm oraz 1533 ppm. Otrzymane wyniki są zbliżone, co potwierdza poprawność zastosowanej metodyki badań. Niewielka różnica obliczonych wartości granicznej rozpuszczalności wody może wynikać z niepewności pomiaru zawartości wody w estrze, wilgotności względnej i temperatury, a także składu chemicznego związanego z zawartością poszczególnych reszt kwasów tłuszczowych.

8.4.3. Wpływ zmiany rozpuszczalności wody w estrze po starzeniu hydrolytycznym i oksydacyjnym na krzywe równowagi zawilgocenia w układzie papier – ester

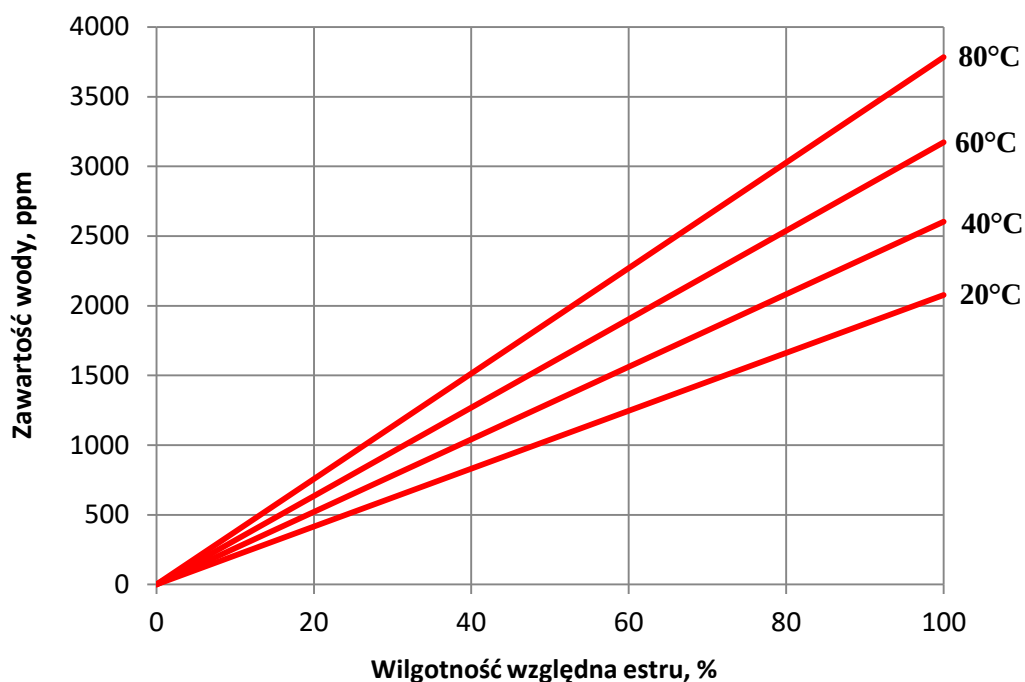
Ze względu na wykazany wpływ starzenia estru naturalnego na jego rozpuszczalność wody stwierdzono, że fakt ten może znacząco wpływać na rozkład zawilgocenia w układzie izolacyjnym transformatora. Żeby to potwierdzić opracowano krzywe równowagi zawilgocenia w oparciu o izotermę sorpcji wody dla papieru, zaczerpnięte z publikacji [56], oraz wykorzystując przedstawioną na rysunkach 8.15 – 8.17 zależność zawartości wody w estrze w funkcji wilgotności względnej dla różnych wartości temperatury wykreśloną na podstawie wyznaczonych współczynników A i B (tablica 8.6).



Rys. 8.15. Zawartość wody w funkcji wilgotności względnej dla estru niestarzonego

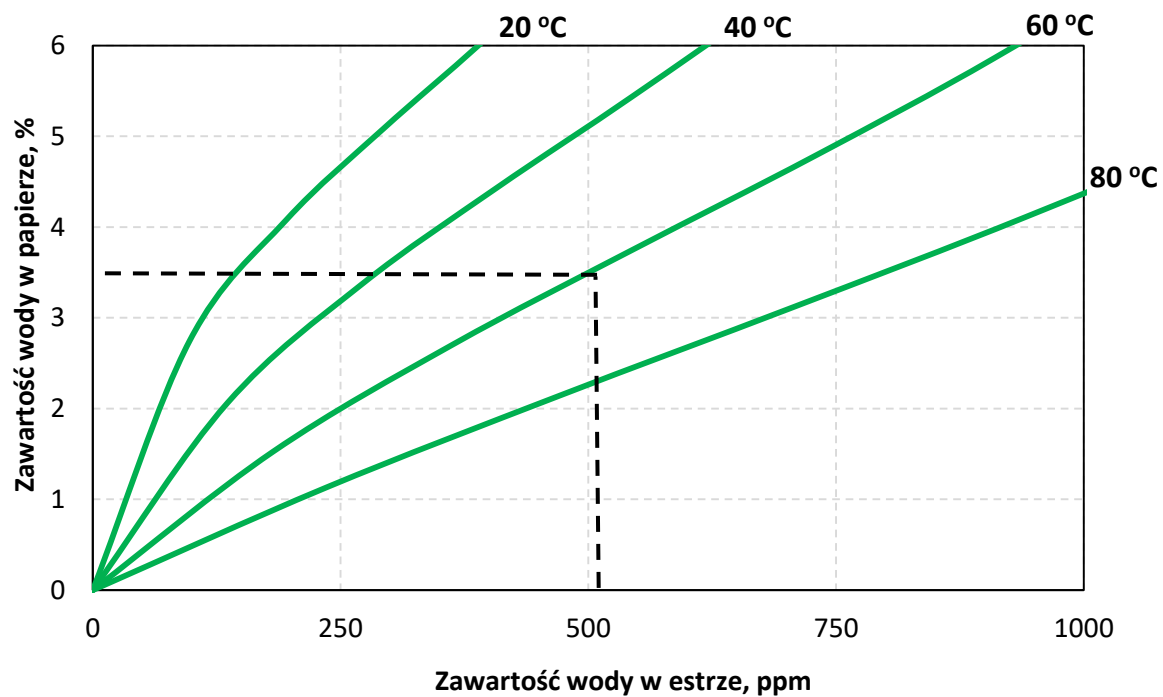


Rys. 8.16. Zawartość wody w funkcji wilgotności względnej dla estru po starzeniu hydrolitycznym

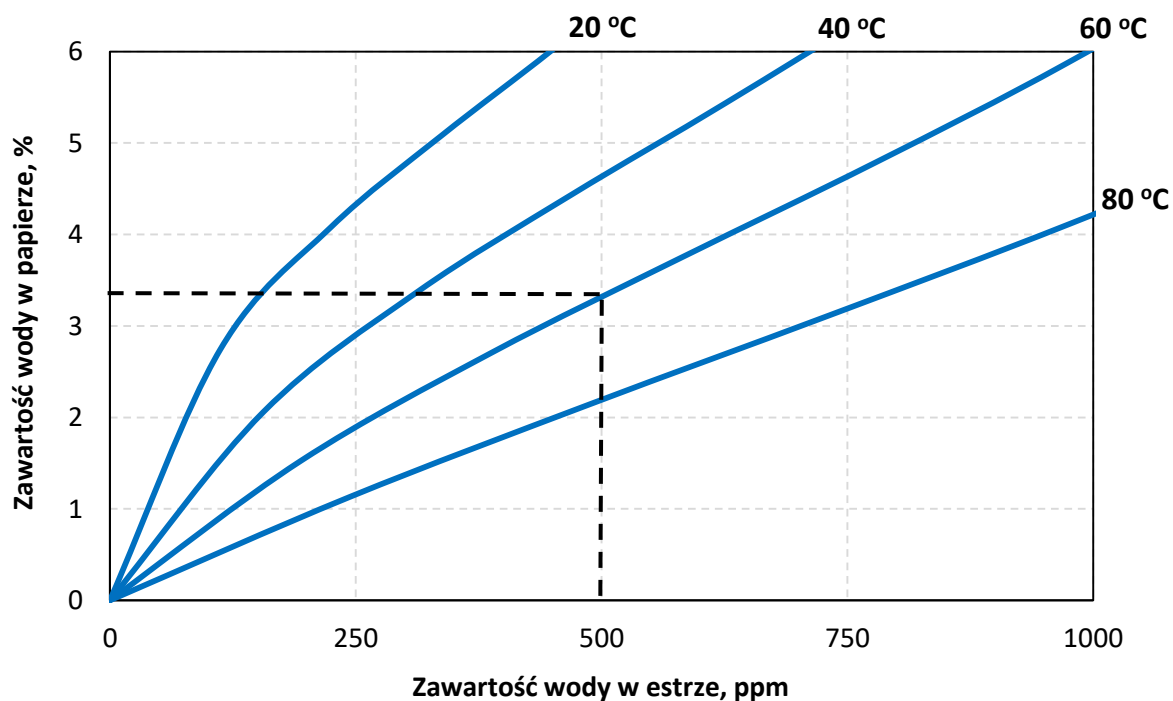


Rys. 8.17. Zawartość wody w funkcji wilgotności względnej dla estru po starzeniu oksydacyjnym

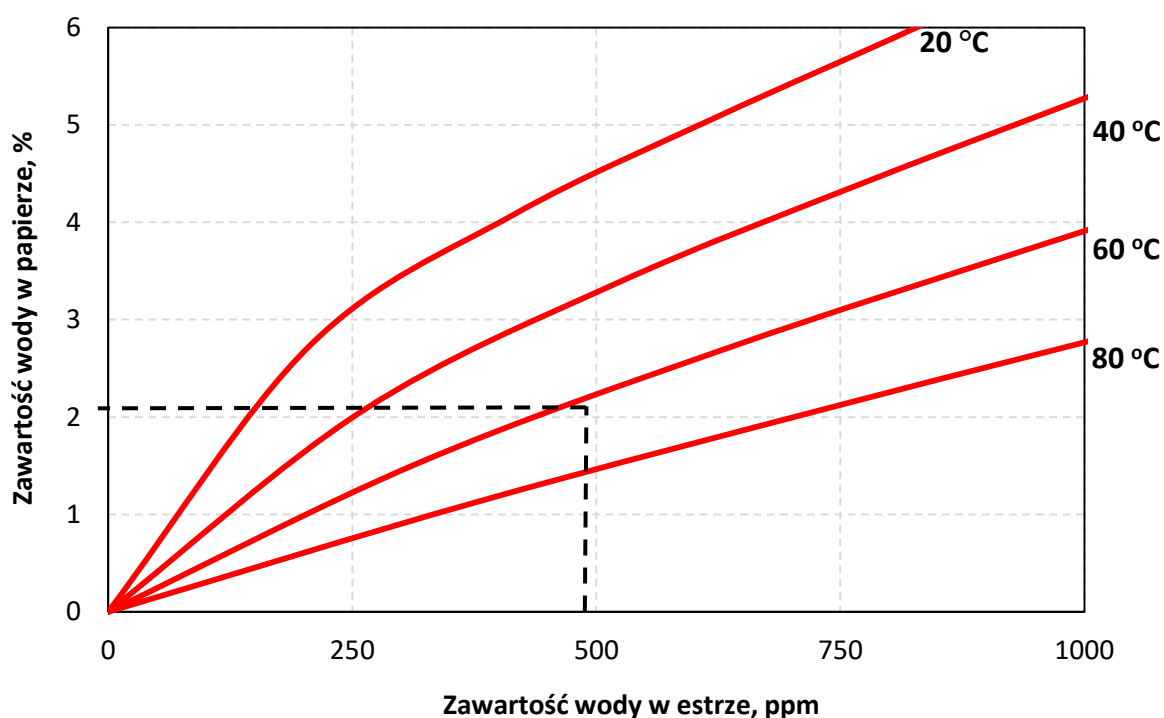
Skonstruowane krzywe równowagi zawilgocenia (rysunki od 8.18 do 8.20) przedstawiają zatem zależność zawartości wody w papierze od zawartości wody w estrze dla różnych wartości temperatury.



Rys. 8.18. Krzywe równowagi zawilgocenia dla układu papier – ester naturalny niestarzony



Rys. 8.19. Krzywe równowagi zawilgocenia dla układu papier – ester naturalny po starzeniu hydrolitycznym



Rys. 8.20. Krzywe równowagi zawilgocenia dla układu papier – ester naturalny po starzeniu oksydacyjnym

Na podstawie wykreślonych krzywych równowagi zawilgocenia przedstawionych na rysunkach 8.18, 8.19 i 8.20 można stwierdzić, że zarówno proces hydrolizy jak i oksydacji prowadzi do ich przesunięcia względem krzywych w układzie papier – ester naturalny niestarzony. Przykładowo dla temperatury izolacji równej 60 °C i zawartości wody w estrze na poziomie 500 ppm zawartość wody w izolacji papierowej będącej w równowadze termodynamicznej z estrem niestarzonym, estrem po hydrolizie i estrem po utlenianiu wynosi odpowiednio 3,5 %, 3,3 % i 2,2 %. Zróżnicowane wartości zawilgocenia papieru celulozowego są wynikiem zmian w rozpuszczalności wody w estrze po obu procesach starzenia. Znacznie wyższa rozpuszczalność wody w estrze po starzeniu oksydacyjnym będzie przyczyniać się do radykalnych zmian w rozkładzie zawilgocenia w układzie izolacyjnym.

8.4.4. Dyskusja wyników – wnioski

Procesy starzenia hydrolitycznego jak i oksydacyjnego prowadzą do zmiany rozpuszczalności wody w estrze naturalnym, która wynika z polarnego charakteru generowanych produktów starzenia. W przypadku procesu hydrolizy, niewielki wzrost rozpuszczalności wody w stosunku do estru niestarzzonego może wynikać z odrywania się od struktury estru długich łańcuchów węglowodorowych, które tworzą kwasy długołańcuchowe. Ponadto należy dodać, że w wyniku rozpadu hydrolitycznego cząsteczki estru naturalnego dochodzi do powstania glicerolu [60]. Z uwagi na obecność w cząsteczce glicerolu trzech grup hydroksylowych, związek ten wykazuje polarność, czym można

tłumaczyć niewielki wzrost rozpuszczalności wody w estrze po procesie hydrolizy. Jednak wzrost ten nie jest tak duży jak w przypadku procesu oksydacji. W tym przypadku wzrost rozpuszczalności wody wynika z obecności grup karbonylowych, charakteryzujących się większą polarnością niż grupy hydroksylowe. Ponadto kwasy krótko i średniołańcuchowe wykazują większą polarność niż kwasy długołańcuchowe, co dodatkowo wpływa na wzrost rozpuszczalności wody w estrze po procesie oksydacji.

Wzrost rozpuszczalności wody w estrze w wyniku obu procesów starzenia prowadzi do zmian w rozkładzie zawilgocenia w układzie izolacyjnym transformatora. Wniosek ten jest bardzo istotny w aspekcie szacowania zawilgocenia izolacji stałej w oparciu o pomiar zawartości wody w izolacji ciekłej. Znacznie większa rozpuszczalność wody w estrze po starzeniu oksydacyjnym umożliwia migrację większej ilości wody z izolacji stałej do ciekłej. A zatem przy tym samym poziomie zawartości wody w estrze po procesie oksydacji oraz w estrze po hydrolizie możliwe są zupełnie inne poziomy zawilgocenia izolacji celulozowej.

9. Porównanie procesu starzenia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym lub estrem naturalnym

9.1. Cel i zakres prac

Wyniki badań przedstawione w podrozdziałach 8.1 i 8.4 wykazały odpowiednio spadek zawartości wody w estrze wynikający z procesu jego hydrolizy oraz wysoką rozpuszczalność wody w estrze. Spostrzeżenia te były podstawą do sformułowania hipotezy zakładającej, że konsekwencją tego może być spowolnienie procesu starzenia izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym w stosunku do izolacji celulozowej o tym samym poziomie zawilgocenia impregnowanej olejem mineralnym. Aby potwierdzić hipotezę przeprowadzono badania polegające na porównaniu dynamiki starzenia papieru celulozowego impregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym. Badania przeprowadzono dla izolacji celulozowej o dwóch różnych początkowych poziomach zawilgocenia. Za miarę stopnia zesterzenia izolacji celulozowej przyjęto średni stopień polimeryzacji celulozy.

Na podstawie wyników pomiarów stopnia polimeryzacji celulozy, uzyskiwanych na kolejnych etapach starzenia, przeprowadzono analizę spodziewanego czasu życia izolacji celulozowej w zależności od rodzaju cieczy impregnującej. Punkty pomiarowe, odpowiadające wartościom stopnia polimeryzacji celulozy w czasie starzenia, zostały opisane za pomocą funkcji matematycznej dopasowanej do uzyskanych wyników przy użyciu aproksymacji wykonanej metodą najmniejszych kwadratów. Na tej podstawie możliwe było oszacowanie czasu, po którym stopień polimeryzacji spadnie poniżej granicznej wartości.

9.2. Przygotowanie próbek do badań – warunki starzenia

Do badań wykorzystano papier celulozowy nawojowy typu kraft o grubości 0,055 mm i ciężarze objętościowym $0,86 \text{ g/cm}^3$. Do impregnacji papieru wykorzystano nowy ester naturalny FR3 lub nowy olej mineralny Orlen Trafo EN. Stosunek wagowy cieczy elektroizolacyjnej do papieru wynosił około 12, co odpowiada układowi izolacyjnemu transformatora o mocy 40 MVA (tablica 2.2).

Do badań przygotowano 28 zestawów próbek papieru. W skład każdego zestawu wchodziły cztery zwinięte taśmy papieru każda o wymiarach 140 cm x 7 cm. Wszystkie taśmy wysuszono w komorze próżniowej w temperaturze $85 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem $0,15 \text{ mbar} \pm 0,05 \text{ mbar}$. Próbkę suszono przez 12 godzin.

W kolejnym etapie 7 zestawów próbek papieru zaimpregnowano estrem naturalnym, a kolejne 7 olejem mineralnym. Impregnację przeprowadzono w temperaturze $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ przy podciśnieniu równym około 25 mbar. W ten sposób przygotowano próbki o niskim poziomie zawilgocenia nieprzekraczającym 0,2 %.

Pozostałe próbki kondycjonowano w komorze klimatycznej w powietrzu o temperaturze $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i wilgotności $20 \% \pm 2 \%$. W tych samych warunkach kondycjonowano również ester naturalny i olej mineralny. Czas zawilgacania próbek w komorze klimatycznej trwał 7 dni.

Po tym czasie 7 zestawów próbek papieru zaimpregnowano estrem naturalnym, a kolejne 7 olejem mineralnym. Warunki impregnacji były analogiczne jak w przypadku próbek suchych. W ten sposób przygotowano próbki o wysokim poziomie zawilgocenia przekraczającym 3 %.

Na rysunku 9.1 przedstawiono próbki umieszczone w cieplarni laboratoryjnej przygotowane do procesu starzenia.



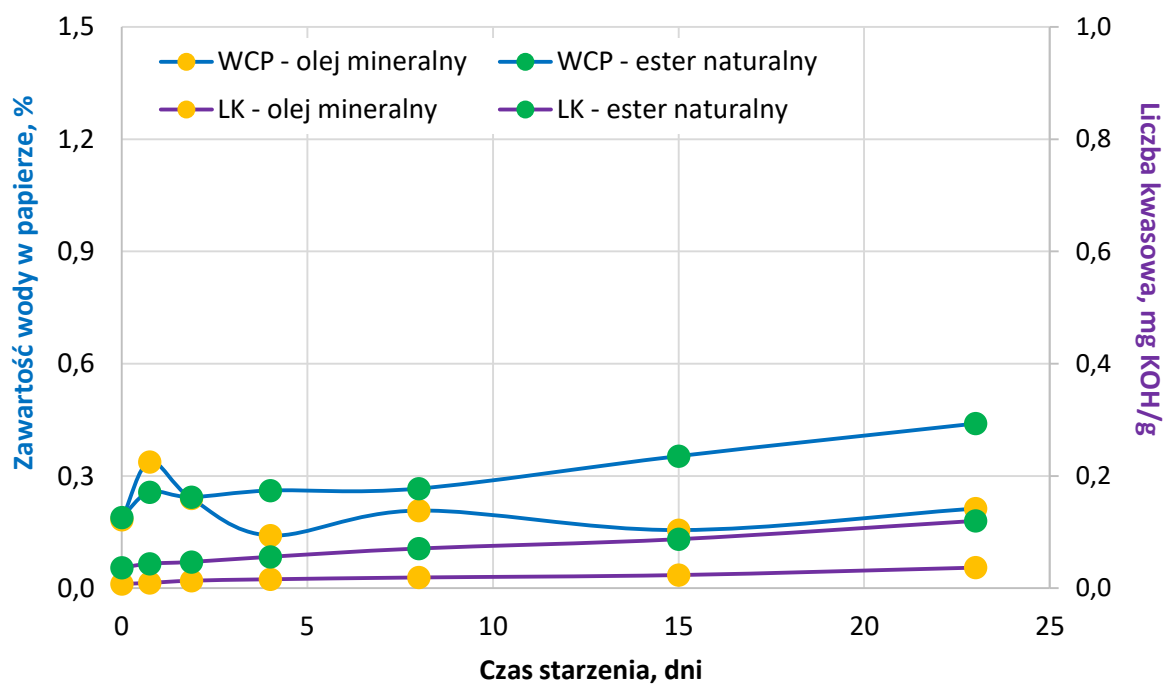
Rys. 9.1. Próbk papieru celulozowego zaimpregnowane estrem naturalnym lub olejem mineralnym przygotowane do starzenia w cieplarni laboratoryjnej

Proces starzenia był prowadzony w temperaturze 120 °C w układzie bez dostępu tlenu. Całkowity czas starzenia próbek był równy 23 dni, w trakcie których w pewnych odstępach czasu wykonywano badania właściwości papieru oraz cieczy elektroizolacyjnych. Z uwagi na spodziewany znaczny spadek stopnia polimeryzacji celulozy w pierwszych dobach starzenia, pomiary wykonano najpierw po czasie 18 h, 45 h i 96 h, a następnie zwiększono odstępy czasowe pomiędzy kolejnymi pomiarami i wykonano je po upływie 196 h, 360 h i 552 h.

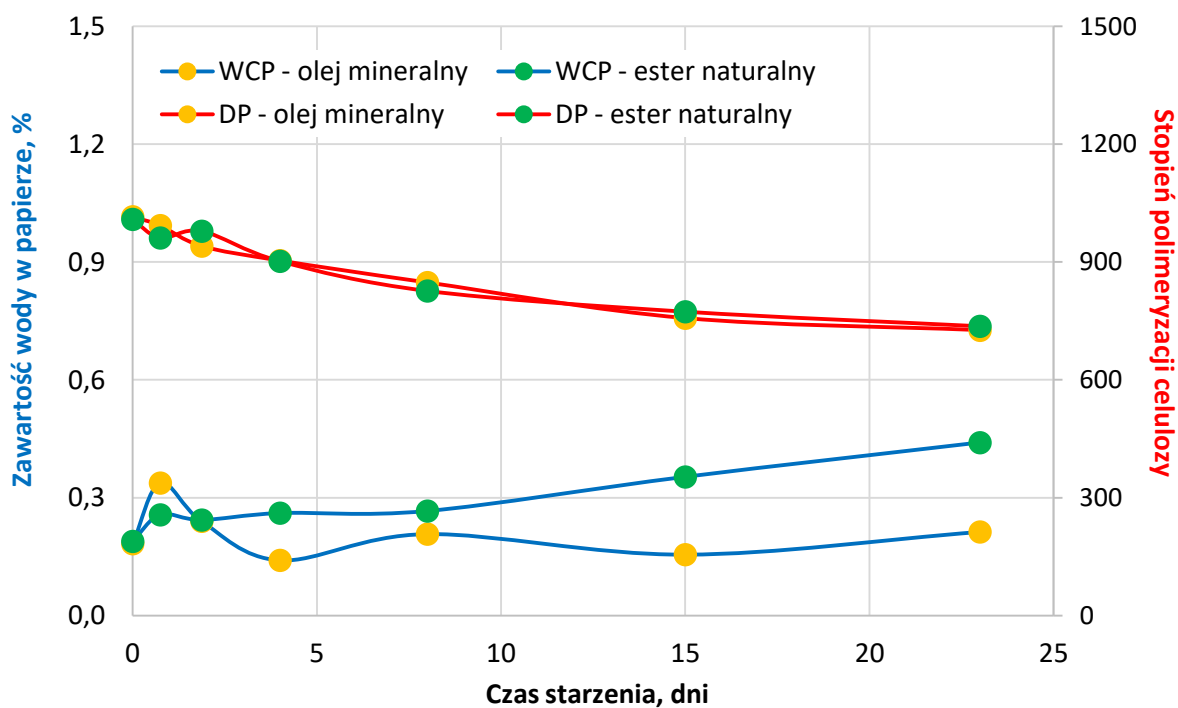
9.3. Wyniki badań

9.3.1. Starzenie układów suchych złożonych z papieru celulozowego zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym

Na rysunku 9.2 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wody w suchym papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym lub olejem mineralnym oraz wartości liczby kwasowej tych cieczy elektroizolacyjnych uzyskane na kolejnych etapach starzenia. Natomiast na rysunku 9.3 zestawiono wyniki pomiarów zawartości wody w papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym lub olejem mineralnym wraz z wartościami stopnia polimeryzacji celulozy.



Rys. 9.2. Zawartość wody w papierze (WCP) oraz liczba kwasowa cieczy elektroizolacyjnej (LK) w zależności od czasu starzenia dla izolacji celulozowej o początkowym zawilgoceniu równym 0,19 %

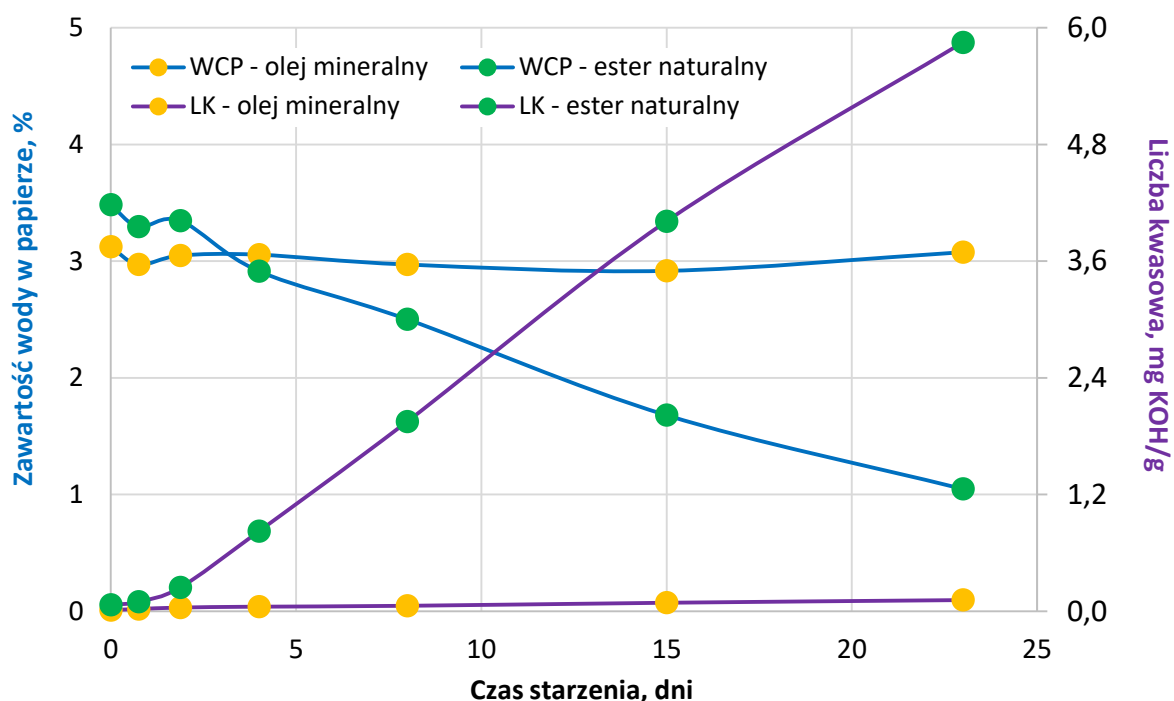


Rys. 9.3. Zawartość wody w papierze (WCP) oraz stopień polimeryzacji celulozy (DP) w zależności od czasu starzenia dla izolacji papierowej o początkowym zawilgoceniu równym 0,19 %

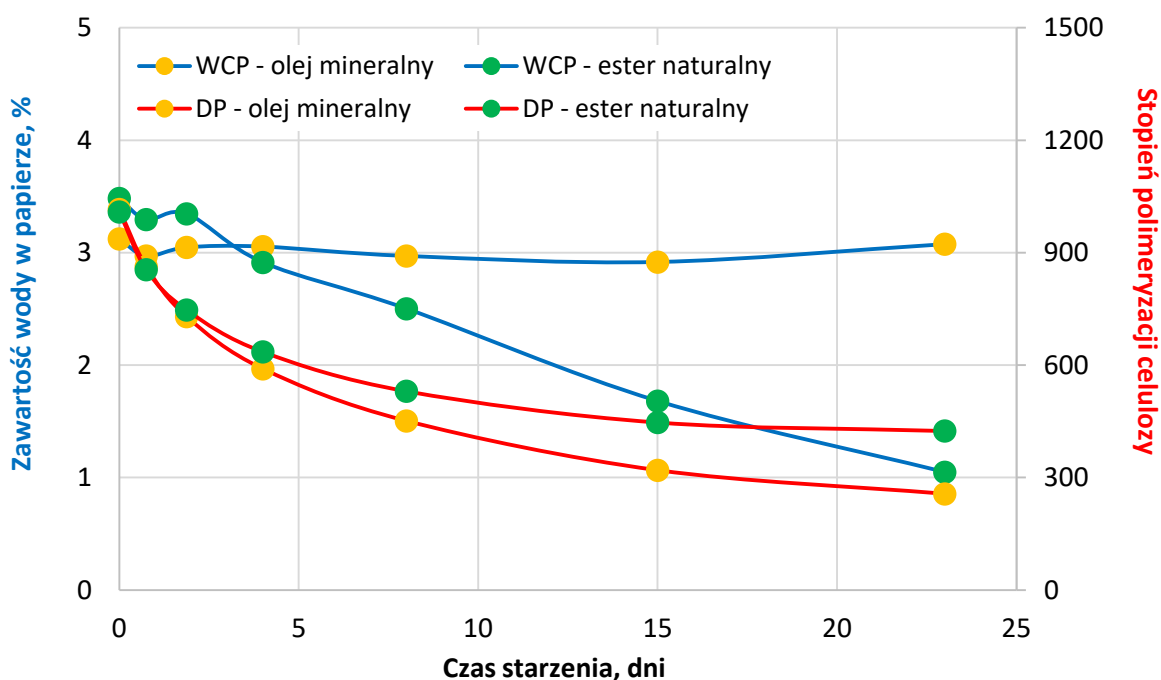
W trakcie starzenia papieru celulozowego impregnowanego zarówno estrem naturalnym, jak i olejem mineralnym, nie doszło do radykalnej zmiany zawartości wody w papierze, co pozwala klasyfikować go nadal jako suchy. Zaobserwowano również niewielki wzrost liczby kwasowej obu cieczy, jednak wartości tego parametru mieszczą się w zakresie rozszerzonej niepewności pomiarowej wynoszącej 0,04 mg KOH/g, co pozwala nadal klasyfikować je jako ciecze o dobrym stanie technicznym po zakończeniu procesu starzenia. W obu przypadkach – zarówno dla papieru celulozowego impregnowanego estrem naturalnym jak i olejem mineralnym stwierdzono podobny spadek stopnia polimeryzacji na kolejnych etapach starzenia. Na tej podstawie można wnioskować, że rodzaj cieczy impregnującej nie wpływa istotnie na tempo starzenia się suchej izolacji celulozowej.

9.3.2. Starzenie układów zawilgoconych złożonych z papieru celulozowego zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym

W analogiczny sposób jak w przypadku wyników uzyskanych dla starzenia układu złożonego z suchych materiałów, przedstawiono wyniki starzenia układu zawilgoconego. Na rysunku 9.4 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wody w zawilgoconym papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym lub olejem mineralnym oraz wartości liczby kwasowej tych cieczy elektroizolacyjnych na kolejnych etapach starzenia. Natomiast na rysunku 9.5 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wody w papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym lub olejem mineralnym wraz z wartościami stopnia polimeryzacji celulozy.



Rys. 9.4. Zawartość wody w papierze (WCP) oraz liczba kwasowa cieczy elektroizolacyjnej (LK) w zależności od czasu starzenia dla izolacji celulozowej o początkowym zawilgoceniu równym 3,12 %



Rys. 9.5. Zawartość wody w papierze (WCP) oraz stopień polimeryzacji celulozy (DP) w zależności od czasu starzenia dla izolacji papierowej o początkowym zawilgoceniu równym 3,12 %

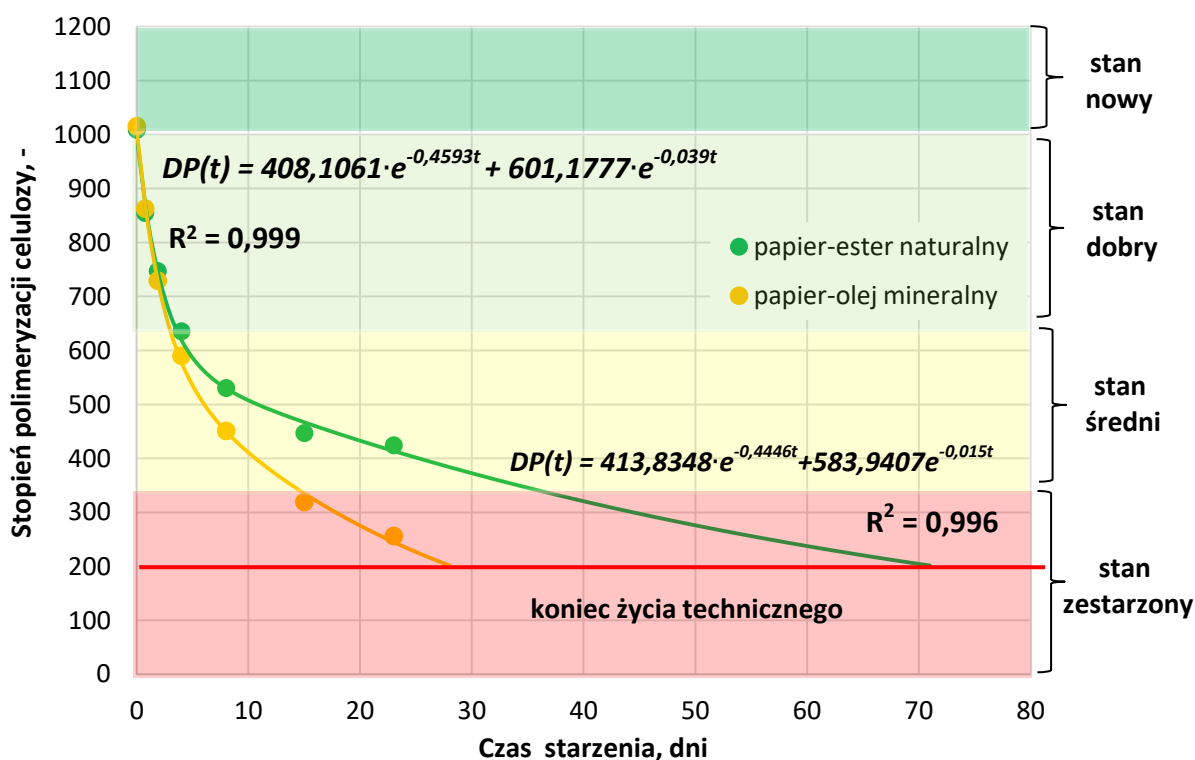
W badanych próbkach papieru celulozowego impregnowanego zarówno estrem naturalnym, jak i olejem mineralnym, w kolejnych etapach starzenia zaobserwowano istotne różnice w zawartości wody w papierze, zależne od rodzaju cieczy impregnującej. W przypadku papieru impregnowanego olejem mineralnym zawartość wody w papierze nie uległa radykalnej zmianie w trakcie starzenia. Natomiast papier impregnowany estrem naturalnym podlegał sukcesywnemu osuszaniu – od początkowego poziomu około 3,1 % do wartości około 1,0 % po zakończeniu procesu starzenia. Zjawisko to wynika z wyższej rozpuszczalności wody w estrze naturalnym niż w oleju mineralnym jak i możliwości reagowania rozpuszczonej wody z estrem w procesie hydrolizy. Dowodem na zachodzący proces hydrolizy w estrze naturalnym jest systematyczny wzrost liczby kwasowej tej cieczy na kolejnych etapach starzenia. Po zakończeniu tego procesu wartość tego parametru wynosiła około 5,8 mg KOH/g_{estru}, co oznacza ponad dziesięciokrotne przekroczenie wartości kryterialnej dla tej cieczy. Dla porównania, w przypadku oleju mineralnego liczba kwasowa wzrosła do poziomu około 0,1 mg KOH/g_{oleju}, co klasyfikuje go jako olej o stanie średnim. Tego rodzaju różnice są zgodne z doniesieniami literaturowymi [60], w których podkreśla się, że estry naturalne charakteryzują się znacznie wyższą wartością liczby kwasowej niż olej mineralny w trakcie starzenia papieru zaimpregnowanego tymi cieczami. Znacznie wyższa wartość tego parametru wynika z obecności kwasów tłuszczowych będących produktami reakcji hydrolizy estru naturalnego. Na podstawie pomiarów stopnia polimeryzacji próbek

papieru celulozowego stwierdzono, że w przypadku impregnacji ich estrem naturalnym spadek tego parametru przebiegał wolniej niż w próbkach impregnowanych olejem mineralnym. Oznacza to, że mimo większego stopnia degradacji estru naturalnego, produkty starzenia tej cieczy nie przyspieszyły starzenia papieru. Tym samym, można stwierdzić, że tempo starzenia papieru zależało od rodzaju cieczy impregnującej w przypadku próbek o wysokim początkowym poziomie zawilgocenia. Ponadto należy podkreślić, że po zakończeniu procesu starzenia stan papieru celulozowego zaimpregnowanego estrem naturalnym, oceniany na podstawie stopnia polimeryzacji, był średni, a w przypadku impregnacji olejem mineralnym stan papieru był zestarzony.

Przedstawione wyżej wnioski są zgodne z doniesieniami literaturowymi [84–86], wskazującymi na spowolnienie tempa spadku stopnia polimeryzacji papieru zaimpregnowanego estrem naturalnym w porównaniu z papierem zaimpregnowanym olejem mineralnym. Szczegółowa analiza tych publikacji ujawniła jednak pewne rozbieżności oraz brak istotnych informacji. W pracy [84] nie podano zawartości wody w papierze przed i po procesie starzenia, co uniemożliwia pełne wnioskowanie na temat przebiegu procesu hydrolizy estru naturalnego. Z kolei dane z publikacji [85] wskazują, że w przypadku suchego papieru, rodzaj cieczy impregnującej wpływa na tempo depolimeryzacji celulozy. W tym aspekcie wyniki uzyskane w niniejszej rozprawie pozostają w sprzeczności z wnioskami autorów [85]. Rozbieżności te mogą wynikać ze stosowania różnych estrów naturalnych do impregnacji papieru, co dodatkowo podkreśla znaczenie badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy.

9.4. Analiza porównawcza czasu życia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym i estrem naturalnym

W związku z wykazaniem zróżnicowanego tempa starzenia się zawilgoconej izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym oraz olejem mineralnym przeprowadzono analizę spodziewanego czasu życia tej izolacji w zależności od rodzaju zastosowanej cieczy impregnującej dla izolacji celulozowej o początkowym zawilgoceniu równym około 3,1 %. Na podstawie wyników pomiarów stopnia polimeryzacji celulozy uzyskanych na kolejnych etapach starzenia, sporządzono wykres wartości tego parametru w funkcji czasu, co zostało zilustrowane na rysunku 9.6. Funkcja matematyczna, dopasowana do danych pomiarowych przy pomocy aproksymacji metodą najmniejszych kwadratów pozwoliła na oszacowanie czasu, po którym wartość stopnia polimeryzacji celulozy będzie wskazywać na koniec życia technicznego papieru celulozowego, który według danych literaturowych wynosi 200 [75]. Na rysunku 9.6 zaznaczono również stan izolacji zgodnie z danymi zamieszczonymi w tablicy 3.1 zaczerpniętymi z normy IEC 60450 [32].



Rys. 9.6. Stopień polimeryzacji celulozy w zależności od czasu starzenia papieru o początkowym zawilgoceniu równym 3,12 % zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym

Dla przyjętych warunków badań związanych z przyspieszonym starzeniem papieru stwierdzono, że czas życia izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym jest około 2,5 razy dłuższy niż w przypadku papieru impregnowanego olejem mineralnym. Wydłużenie czasu życia izolacji jest efektem spowolnienia procesu depolimeryzacji celulozy, które wynika z obniżenia zawartości wody zarówno w izolacji papierowej jak i w estrze w trakcie starzenia. Spadek zawartości wody w izolacji celulozowej wynika z migracji wody z papieru do estru, co należy wiązać się z dużą rozpuszczalnością wody w estrze, ale przede wszystkim z procesem hydrolizy zachodzącym w tej cieczy.

Na podstawie uzyskanych wyników można założyć, że proces *retrofillingu*, wymiany w transformatorze oleju mineralnego na ester naturalny, może doprowadzić do osuszenia zawilgoconej izolacji celulozowej wynikającego zarówno z wysokiej rozpuszczalności wody w estrze oraz procesu jego hydrolizy. Biorąc po uwagę, że intensywność procesu hydrolizy estru naturalnego jak i rozpuszczalność wody w estrze są zależne od temperatury, tempo osuszania izolacji celulozowej również będzie uzależnione od tego parametru. Należy podkreślić, że w literaturze dostępne są informacje na temat wpływu temperatury starzenia oraz początkowej zawartości wody w papierze na tempo spadku stopnia polimeryzacji celulozy [86]. Jednak w pracy [86] przyjęty zakres temperatur, w których przeprowadzono starzenie materiałów celulozowych impregnowanych estrem naturalnym, wykracza poza rzeczywistą średnią temperaturę pracy cieczy w transformatorze. Aby w pełni ocenić

skuteczność procesu *retrofillingu* na stan papieru celulozowego, rekomendowane byłoby zaaranżowanie tego procesu w warunkach laboratoryjnych przy temperaturze odpowiadającej warunkom pracy transformatora.

10. Nanomodyfikacja estru naturalnego przy użyciu fulerenu C₆₀ w celu poprawy jego stabilności oksydacyjnej

10.1. Cel i zakres badań

Wyniki badań przedstawione w rozdziale 8 wykazały, że starzenie hydrolityczne estru naturalnego nie stanowi zagrożenia dla układu izolacyjnego. Natomiast mechanizm starzenia oksydacyjnego tej cieczy elektroizolacyjnej prowadzi do radykalnego pogorszenia jej właściwości zarówno fizykochemicznych jak i elektrycznych. Z tego powodu podjęto badania mające na celu sprawdzenie możliwości zastosowania fulerenu C₆₀ do ograniczenia intensywności starzenia oksydacyjnego estru.

Badania związane z nanomodyfikacją estru naturalnego przy użyciu fulerenu C₆₀ obejmowały kilka etapów prac. W pierwszym kroku przeprowadzono analizę możliwości rozpuszczania tej nanocząsteczki w estrze naturalnym, którą wykonano przy użyciu spektrofotometrii UV-Vis. Następnie, w celu wyboru najlepszego stężenia fulerenu w estrze, analizowano jego wpływ na przyrost liczby kwasowej w trakcie procesu starzenia nanocieczy o wybranych stężeniach fulerenu. Na podstawie danych literaturowych opisujących zdolność fulerenu do wychwytywania wolnych rodników, stwierdzono, że mechanizm ten może odgrywać istotną rolę w spowolnieniu procesu utleniania estru naturalnego, co powinno przełożyć się na zahamowanie powstawania kwasów tłuszczowych. Wartość liczby kwasowej odzwierciedla ich ilość, co tłumaczy wybór tego parametru do wytypowania najlepszego stężenia fulerenu. Na podstawie wyników pomiarów liczby kwasowej wybrano stężenie fulerenu w estrze, dla którego zanotowano najmniejszy przyrost liczby kwasowej w trakcie procesu starzenia. W kolejnym kroku sprawdzono w jaki sposób nanomodyfikacja estru naturalnego przy użyciu fulerenu C₆₀ o danym stężeniu wpływa na wybrane właściwości estru naturalnego.

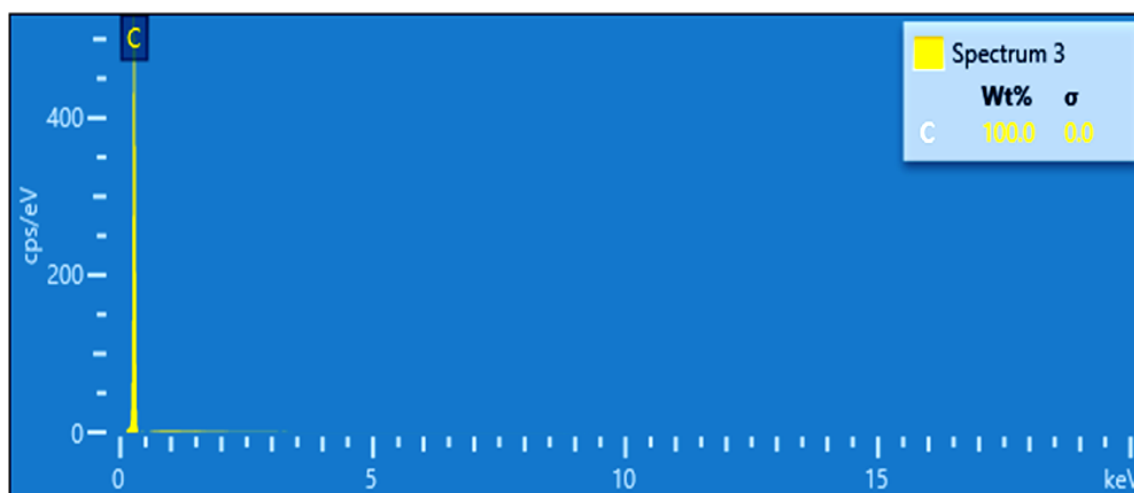
10.2. Analiza możliwości rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu C₆₀ w estrze naturalnym

10.2.1. Cel i zakres badań

Celem badań było przeprowadzenie analizy możliwości rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu C₆₀ w estrze naturalnym oraz obserwacja tworzenia się wiązań pomiędzy strukturą fulerenu a estrem naturalnym. W tym celu, w trakcie rozpuszczania się fulerenu w estrze naturalnym jak i po zakończeniu tego etapu, wykonywano pomiary spektrofotometryczne próbek nanocieczy. Zarejestrowane widma absorbancji i dane literaturowe [139, 147, 148, 166] pozwoliły na interpretację wybranych pasm absorbancji pod kątem obecności wiązań chemicznych pomiędzy fulerenem a estrem naturalnym. Widmo absorbancji uzyskane dla estru naturalnego przed dodaniem nanocząsteczek fulerenu stanowiło punkt odniesienia dla zaobserwowania wiązań chemicznych oraz oddziaływań występujących pomiędzy nanocząsteczkami fulerenu a estrem.

10.2.2. Warunki badań

Do przygotowania nanocieczy wykorzystano ester naturalny FR3 oraz nanocząsteczki fulerenu C_{60} o średnicy około 0,7 nm i czystości 99,9 % firmy Sigma Aldrich. W celu sprawdzenia składu pierwiastkowego tego nanomateriału zlecono badanie EDS (z ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*), którego wynik potwierdził 100-procentową zawartość węgla w fulerenie C_{60} (rys. 10.1).

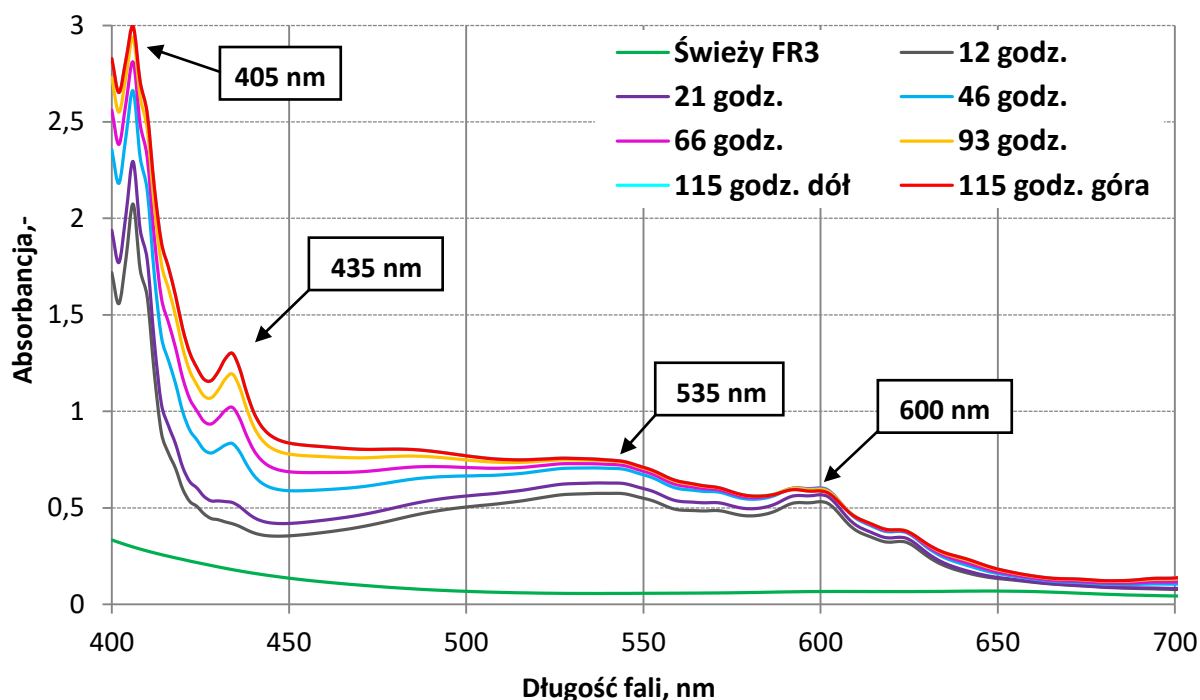


Rys. 10.1. Analiza składu chemicznego fulerenu C_{60} za pomocą EDS

Do badań przygotowano ester naturalny, którym wypełniono dwie butelki. Następnie do jednej z nich dodano nanocząsteczki fulerenu C_{60} w celu uzyskania stężenia równego 500 mg/l. Stężenie to zostało wybrane na podstawie analizy literatury, która wykazała, że w zakresie do 500 mg/l możliwe jest zaobserwowanie pozytywnego wpływu tego nanomateriału na właściwości cieczy elektroizolacyjnych [65, 123, 127, 128, 139, 146, 150]. Proces rozpuszczania nanomateriału w cieczy bazowej był przyspieszony za pomocą mieszadła magnetycznego. W ustalonych odstępach czasu mieszanie przerywano, a po upływie 1 h pobierano ciecz z górnej części butelki w celu pomiaru widma absorbancji metodą spektrofotometrii UV-Vis. Przyjęta procedura wynikała z faktu, że po przerwaniu mieszania magnetycznego, nanocząsteczki fulerenu były rozproszone w całej objętości cieczy, a następnie opadały na dno. Zakończenie etapu rozpuszczania fulerenu można było potwierdzić w sytuacji, gdy widma absorbancji uzyskane dla próbek nanocieczy pobranej z góry butelki pokryły się z poprzednim widmem dla długości fali 600 nm. Dodatkowym potwierdzeniem rozpuszczenia się fulerenu była analiza widma absorbancji dla próbki pobranej z dna butelki. Natomiast pomiary widma absorbancji dla próbki pobranej z dna i z góry butelki zostały wykonane w celu weryfikacji jednorodności otrzymanego roztworu.

10.2.3. Wyniki badań i wnioski

Na rysunku 10.2 przedstawiono widma absorbancji UV-Vis dla czystego estru naturalnego FR3 oraz próbki z fulerenem na kolejnych etapach jego rozpuszczania.



Rys. 10.2. Widma absorbancji uzyskane na różnych etapach rozpuszczania fulerenu C_{60} w estrze naturalnym

Na podstawie widm absorbancji zaprezentowanych na rysunku 10.2 stwierdzono, że proces rozpuszczania się fulerenu w estrze naturalnym powoduje powstawanie kilku pasm absorbancji obserwowanych w zakresie długości fali od 400 nm do 700 nm. Pierwsze zmiany w widmie absorbancji zaobserwowano po upływie 12 h rozpuszczania fulerenu. W tym czasie zademonstrowało się kilka pasm absorbancji, z czego najbardziej charakterystyczne dla fulerenu pojawiły się przy długościach fali równych 405 nm, 435 nm, 535 nm i 600 nm. Na kolejnych etapach rozpuszczania się fulerenu C_{60} w estrze obserwowano sukcesywny wzrost absorbancji w całym badanym zakresie długości fali.

Z danych literaturowych [147] wynika, że pasmo absorbancji pojawiające się przy długości fali równej 600 nm związane jest z efektem rozpuszczania fulerenu w estrze, a zatem z procesem solwatacji fulerenu przez ester. Dla tej długości fali, po upływie 93 h rozpuszczania fulerenu zaobserwowano nakładanie się pasm absorbancji w kolejnych pomiarach, co świadczy o zakończeniu procesu rozpuszczania fulerenu. Widma absorbancji uzyskane dla próbki pobranej z dna i z góry butelki pokryły się po upływie 115 h mieszania magnetycznego, co dodatkowo potwierdziło całkowite rozpuszczenie fulerenu w estrze jak i jednorodność otrzymanego roztworu. Dodatkową obserwacją poczynioną w czasie rozpuszczania się fulerenu w estrze naturalnym jest zmiana barwy estru z zielonej na ciemnofioletową po zakończeniu rozpuszczania. Zmiana zabarwienia cieczy bazowej stanowi kolejne potwierdzenie efektu rozpuszczania się fulerenu. Inne obserwowane pasma absorbancji przy długościach fali 405 nm oraz 535 nm są również związane z procesem solwatacji fulerenu przez ester [166]. Według danych literaturowych [139, 147, 148], pasmo

absorbancji przy długości fali 435 nm może wynikać z dwóch różnych zjawisk. Autorzy pracy [148] wiążą obecność tego pasma z reakcją addycji 1,2 Dielsa-Aldera, która polega na tworzeniu się wiązania chemicznego między strukturą fulerenu a wiązaniem nienasyconym występującym w łańcuchu reszt kwasowych estru naturalnego. Zachodzi wówczas wysycanie wiązań podwójnych estru, co może przyczyniać się do spowolnienia procesu starzenia tej cieczy. Alternatywna interpretacja zakłada, że pasmo to pochodzi od reakcji fulerenu z tlenem rozpuszczonym w estrze, w wyniku której tworzy się jego epoksydowana postać.

Należy wspomnieć, że zagadnienie stabilności nanocieczy jest najważniejszym aspektem, który zapewnia możliwość uzyskania poprawy właściwości cieczy bazowych w wyniku dodania do nich nanomateriałów. Efekt rozpuszczenia się fulerenu wyróżnia tę nanocząsteczkę na tle innych, które zwykle tworzą z cieczą koloid i wymagają stabilizacji z udziałem środków powierzchniowo czynnych. Natomiast surfaktanty nie pozostają bez wpływu na właściwości cieczy bazowej. Innym aspektem związanym ze stabilnością nanocieczy jest tendencja do aglomeracji nanocząsteczek, w wyniku której dochodzi do zaburzenia ich równomiernego rozmieszczenia w cieczy bazowej. Ponadto aglomeraty nanocząsteczek stają się cięższe i pod wpływem siły grawitacji opadają na dno, co skutkuje utratą efektu poprawy wybranych właściwości cieczy bazowej. W przypadku nanocieczy na bazie estru naturalnego i fulerenu, nie zauważono tworzenia się aglomeratów fulerenu w estrze, jak również po wieloletnich obserwacjach nie spostrzeżono pojawienia się osadu na dnie butelek, w których nanociecze były przechowywane.

10.3. Wpływ stężenia fulerenu C₆₀ w estrze naturalnym na spowolnienie procesu jego starzenia

10.3.1. Cel i zakres badań

Celem tego etapu pracy było wskazanie jak najniższego stężenia fulerenu w estrze naturalnym, dla którego dochodzi do najmniejszego przyrostu liczby kwasowej w trakcie starzenia tej cieczy w porównaniu do przyrostu obserwowanego w niemodyfikowanym estrze naturalnym. Zakres badań obejmował przeprowadzenie procesu starzenia estru naturalnego niemodyfikowanego oraz nanocieczy o różnym stężeniu fulerenu w cieczy bazowej. Po zakończeniu procesu starzenia wykonano pomiary liczby kwasowej dla cieczy niestarczonych oraz starzonych. Na podstawie wartości przyrostów liczby kwasowej dla każdej próbki, wytypowano stężenie fulerenu, które przyczynia się do największego spowolnienia wzrostu liczby kwasowej cieczy, a co za tym idzie do ograniczenia procesu starzenia.

10.3.2. Warunki badań

Do badań przygotowano ester naturalny FR3 niemodyfikowany fulerenem (EN) oraz ester modyfikowany fulerenem o stężeniach 100 mg/l, 150 mg/l, 200 mg/l i 350 mg/l. Wartości te zostały przyjęte na podstawie potwierdzonej rozpuszczalności fulerenu w estrze naturalnym jak i w oparciu o doświadczenie wynikające z wieloletnich prac badawczych oraz analizy literatury. Po rozpuszczeniu się nanocząsteczek fulerenu w estrze, przeprowadzono

pomiar zawartości wody w każdej z nanociecz w celu oceny, czy próbki te charakteryzują się podobnym poziomem zawartości wody. Wyniki pomiarów wykazały, że zawilgocenie każdej z próbek wynosi około 130 ppm. Pomiary zawartości wody w próbkach przed starzeniem to bardzo istotny aspekt badań, ponieważ obecność wody inicjuje proces hydrolizy, który z kolei istotnie wpływa na liczbę kwasową estru w procesie starzenia, co wykazano w rozdziale 8. Znaczne różnice w zawartości wody mogłyby utrudnić wnioskowanie o wpływie nanocząsteczek fullerenu na spowolnienie procesu utleniania estru.

W kolejnym kroku cieczy zostały przelane do szklanych fiolek o objętości 50 ml, tak aby wypełniły je w 75 %. Łącznie przygotowano 15 fiolek, które podzielono na 3 zestawy, tak aby każdy z nich składał się z fiolek z estrem naturalnym oznaczonym jako EN oraz nanocieczami o każdym z przygotowanych stężeń fullerenu. W każdej fiole dodatkowo umieszczono jeden miedziany pasek wypolerowany papierem ściernym o gradacji P220. Wszystkie przygotowane cieczy były starzone w temperaturze 150 °C. Opisana wyżej procedura starzenia została częściowo zaczerpnięta z normy IEC 61125:2018 [6]. Na rysunku 10.3 przedstawiono trzy warianty, w których każdy z zestawów cieczy był starzony.

Zawartość każdego zestawu	Zestaw 1	Zestaw 2	Zestaw 3
EN EN + 100 mg/l C₆₀ EN + 150 mg/l C₆₀ EN + 200 mg/l C₆₀ EN + 350 mg/l C₆₀	7 dni starzenia w układzie zamkniętym	21 dni starzenia w układzie zamkniętym	7 dni starzenia w układzie zamkniętym + 14 dni w układzie otwartym

Rys. 10.3. Opis zawartości każdego zestawu fiolek oraz warianty czasowe starzenia dla każdego zestawu próbek

Po zakończeniu starzenia przeprowadzono pomiary liczby kwasowej oraz obliczono przyrost wartości tego parametru w odniesieniu do cieczy niestarzonych. Ponadto, wykonano również pomiar zawartości wody. Pomiary były prowadzone zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 7.

10.3.3. Wyniki badań

W tablicy 10.1 przedstawiono wartości liczby kwasowej oraz zawartości wody próbek niestarzonych oraz starzonych dla opisanych wyżej zestawów.

Tablica 10.1. Wyniki pomiarów liczby kwasowej estru naturalnego oraz nanocieczy na bazie tego estru i fulerenu przed i po procesie starzenia

Próbki	Właściwość	Niestarzone próbki	Zestaw 1	Zestaw 2	Zestaw 3
EN	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,044±0,040	0,126±0,040	0,367±0,043	3,280±0,099
	Zawartość wody, ppm	128±5	144±5	69±3	*
EN + 100 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,037±0,037	0,111±0,040	0,299±0,041	2,323±0,081
	Zawartość wody, ppm	130±5	126±5	71±3	*
EN + 150 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,035±0,038	0,111±0,042	0,266±0,038	2,755±0,089
	Zawartość wody, ppm	131±5	125±5	69±3	*
EN + 200 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,018±0,039	0,115±0,043	0,303±0,038	2,648±0,093
	Zawartość wody, ppm	128±5	148±5	73±3	*
EN + 350 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,015±0,039	0,107±0,042	0,315±0,042	2,666±0,089
	Zawartość wody, ppm	130±5	159±5	70±3	*

* brak możliwości wyznaczenia zawartości wody z uwagi na reakcje uboczne produktów starzenia cieczy z odczynnikami KF

Na podstawie wyników pomiarów liczby kwasowej przedstawionych w tablicy 10.1 stwierdzono, że dodatek fulerenu nie wpływa znacząco na wartość tego parametru przed procesem starzenia. Niewielkie różnice w uzyskiwanych wynikach mieszczą się w granicy niepewności rozszerzonej pomiaru ($k = 2$, przedział ufności 95 %). Po upływie 7 dni starzenia zaobserwowano wzrost liczby kwasowej oraz zawartości wody w przypadku próbek niemodyfikowanych (EN) oraz wszystkich modyfikowanych przy użyciu fulerenu. Wzrost liczby kwasowej w próbkach z zestawu 2 wynikał z reakcji hydrolizy, na co wskazuje podobny ubytek wody w każdej starzonej próbce. Z kolei wydłużenie czasu starzenia dla próbek zawartych w zestawie 3 o kolejne 14 dni, prowadzonego w układzie otwartym, pozwoliło na zademonstrowanie się wpływu dodatku fulerenu na wartość liczby kwasowej cieczy nim modyfikowanej. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów stwierdzono, że w dla każdego stężenia fulerenu widoczne jest spowolnienie procesu oksydacji estru, niemniej jednak dla stężenia 100 mg/l zanotowano najmniejszy przyrost liczby kwasowej po starzeniu w układzie otwartym.

10.3.4. Wnioski

Dodatek nanocząsteczek fulerenu w badanym zakresie stężeń nie wpłynął istotnie na wartość liczby kwasowej niestarzanej nanocieczy na bazie estru naturalnego, choć zaobserwowano wyraźną tendencję do jej zmniejszania się wraz ze wzrostem stężenia fulerenu. Podobny wniosek został również sformułowany w literaturze [123] w przypadku nanomodyfikacji oleju mineralnego za pomocą nanocząsteczek fulerenu dla niższej czystości tego materiału równej 99,5 %. Z kolei autorzy publikacji [127] nie potwierdzili wpływu fulerenu na wartość liczby kwasowej estru naturalnego przed procesem starzenia. Należy jednak dodać, że w pracy [127] została zastosowana chemiczna obróbka nanocząsteczek fulerenu, która mogła zmodyfikować właściwości tego nanomateriału.

Zastosowane warunki starzenia próbek estru naturalnego i nanocieczy z zestawu 1 jak i 2 nie pozwoliły na jednoznaczne wykazanie antyoksydacyjnych właściwości fulerenu. Wzrost liczby kwasowej próbek zawartych w zestawie 1 najprawdopodobniej wynikał z reakcji oksydacji z tlenem rozpuszczonym w estrze. Istnieje ryzyko, że ten tlen nie został zaadsorbowany przez klatkę fulerenu. Inne wyjaśnienie może być związane z niedostatecznym wysyceniem wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym kwasów tłuszczowych estru przez fuleren. Z kolei wzrost liczby kwasowej próbek zawartych w zestawie 2 wynikał z zachodzącej reakcji hydrolizy. We wszystkich próbkach zaobserwowano porównywalny ubytek wody, co również przyczyniło się do podobnego wzrostu liczby kwasowej. Dopiero starzenie prowadzone w układzie otwartym dla zestawu 3, zapewniające ciągły dostęp powietrza, umożliwiło obserwację działania antyoksydacyjnego fulerenu, przejawiającego się w wyraźnym spowolnieniu wzrostu liczby kwasowej we wszystkich badanych nanocieczach. Efekt ten związany jest najprawdopodobniej z przyłączaniem tlenu do fulerenu, przez co gaz ten nie wpływa na strukturę chemiczną estru naturalnego. Inny mechanizm spowolnienia przyrostu liczby kwasowej może być związany z addycją 1,2 Dielsa-Aldera [147, 149]. Tego typu połączenie zabezpiecza nienasycone wiązanie podwójne przed ich utlenianiem w obecności tlenu. Zauważono również, że spowolnienie przyrostu liczby kwasowej różni się w zależności od stężenia fulerenu rozpuszczonego w estrze naturalnym. Najmniejszy przyrost liczby kwasowej zanotowano dla próbki o stężeniu fulerenu równym 100 mg/l. W przypadku pozostałych stężeń ten przyrost był większy, ale wciąż nie tak duży jak dla estru naturalnego niemodyfikowanego. Tego typu obserwacja mogła być wynikiem wzajemnych oddziaływań między nanocząsteczkami fulerenu przy stężeniach powyżej 100 mg/l, które zmniejszyły aktywność oksydacyjną tego nanomateriału. Z tego powodu doszło do spadku efektywności wiązania tlenu przez strukturę fulerenu.

W pracy [128] wykazano, że optymalne stężenie fulerenu w oleju mineralnym zawiera się w zakresie od 100 mg/l do 200 mg/l. Wskazany zakres stężeń może sugerować, że skuteczność działania fulerenu jako dodatku antyoksydacyjnego mieści się w podobnym zakresie stężeń niezależnie od rodzaju cieczy bazowej.

10.4. Wpływ wybranego stężenia fulerenu C₆₀ na właściwości estru naturalnego

10.4.1. Cel i zakres badań

Celem tego etapu badań była weryfikacja wpływu stężenia fulerenu równego 100 mg/l na pozostałe wybrane właściwości estru naturalnego istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora. Badania zarówno właściwości fizykochemicznych jak i elektrycznych zostały przeprowadzone dla estru naturalnego niemodyfikowanego jak i dla nanocieczy sporządzonej na bazie tego estru o stężeniu fulerenu równym 100 mg/l.

Proces rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu był przyspieszany za pomocą mieszania magnetycznego i kontrolowany przy użyciu pomiarów widma absorbancji. Po rozpuszczeniu się fulerenu w estrze przystąpiono do badania właściwości obu cieczy zgodnie z metodami badawczymi omówionymi w rozdziale 7.

10.4.2. Wyniki badań

W tablicy 10.2 zestawiono wyniki badań właściwości estru naturalnego niemodyfikowanego jak i nanocieczy o stężeniu fulerenu równym 100 mg/l.

Tablica 10.2. Wyniki badań właściwości estru naturalnego oraz nanocieczy przygotowanej na bazie tego estru i fulerenu o stężeniu 100 mg/l

Właściwość	Ester naturalny	Nanociecz o stężeniu fulerenu 100 mg/l
Zawartość wody, ppm	117±4	118±4
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,064±0,064	0,056±0,069
Lepkość kinematyczna, mm ² /s	34,7± 6,7	34,7± 6,7
Temperatura zapłonu, °C	297	299
Napięcie przebicia, kV	63,3	63,6
Współczynnik strat dielektrycznych, % 50 °C (90 °C)	0,33 (1,49)	0,32 (1,47)
Przenikalność elektryczna, -	3,04	3,04
Rezystywność, GΩm 50 °C (90 °C)	47,6 (11,2)	53,7 (11,2)

10.4.3. Wnioski i dyskusja wyników

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja estru naturalnego fulerenem na poziomie 100 mg/l nie wpływa istotnie na jego właściwości fizykochemiczne i elektryczne. Właściwości takie jak zawartość wody, liczba kwasowa, lepkość kinematyczna, temperatura zapłonu, napięcie przebicia, przenikalność elektryczna i rezystywność pozostały na poziomie zbliżonym do wartości uzyskanych dla niemodyfikowanego estru.

Wyniki badań właściwości estru naturalnego modyfikowanego fulerenem (100 mg/l), przedstawione w niniejszej pracy, częściowo pokrywają się z danymi literaturowymi [127], ale w pewnym zakresie odbiegają od wniosków zawartych w innych pracach [146, 154, 157]. W publikacji [127] wykazano brak wpływu dodatku fulerenu na liczbę kwasową estru naturalnego przed starzeniem, co jest zgodne z uzyskanymi wynikami badań w niniejszej pracy. Z kolei w pracach [146, 154] odnotowano poprawę napięcia przebicia i rezystywności, jednak brak informacji o zawartości wody uniemożliwia jednoznaczną interpretację tych rezultatów. Natomiast w publikacji [157] stwierdzono spadek napięcia przebicia estru modyfikowanego fulerenem, przy czym pominięto dane dotyczące zawilgocenia estru, co utrudnia ocenę wpływu fulerenu na tę właściwość. Zaobserwowane rozbieżności mogą wynikać z odmiennych procedur przygotowania nanocieczy, różnic w czystości nanocząsteczek fulerenu oraz nieuwzględnienia zawartości wody, co w konsekwencji może prowadzić do błędnych wniosków.

11. Podsumowanie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była ocena wpływu warunków starzenia estru naturalnego na jego właściwości w aspekcie wydłużenia czasu eksploatacji układu izolacyjnego transformatora energetycznego. Dodatkowym zagadnieniem poruszonym w pracy była ocena możliwości zastosowania nanocząsteczek fullerenu w celu spowolnienia procesu starzenia oksydacyjnego estru naturalnego.

W części teoretycznej pracy omówiono szczegółowo zagadnienia ściśle związane z przeprowadzonymi badaniami opisanymi w części eksperymentalnej pracy. Wśród tych zagadnień znalazły się m.in. budowa układu izolacyjnego transformatora energetycznego oraz zastosowanie estru naturalnego w tym urządzeniu ze szczególnym uwzględnieniem zachodzących procesów starzenia tej cieczy jak i materiałów celulozowych. Jeden z rozdziałów został poświęcony szerokiej analizie nanocząsteczki fullerenu C_{60} pod względem jej budowy chemicznej, rozpuszczalności w wybranych cieczach jak i jej wpływu na wybrane właściwości cieczy elektroizolacyjnych. Wnikliwa analiza literatury przeprowadzona w teoretycznej części pracy jak i długoletnie badania rekonesansowe pozwoliły na sformułowanie hipotez badawczych, celu pracy jak i uzasadnienia podjęcia wybranej tematyki badań. Zastosowana metodologia badań jak i procedury pomiarowe opracowano w oparciu o metody opisane w wybranych normach, literaturze naukowej, jak i wieloletnie doświadczenie badawcze autorki.

W pracy postawiono hipotezę, zgodnie z którą warunki starzenia estru naturalnego w decydujący sposób mogą wpłynąć na strukturę chemiczną estru naturalnego, a co za tym idzie, również na jego właściwości istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora energetycznego. Przy czym procesy starzenia oksydacyjnego i hydrolitycznego estru naturalnego mogą w diametralnie różny sposób wpływać na te właściwości, w pierwszym przypadku dyskwalifikując ciecz z dalszego użytkowania, a w drugim przyczyniać się nawet do wydłużenia czasu eksploatacji jednostki poprzez osuszanie układu izolacyjnego. Badania przeprowadzone przez autorkę pracy wykazały, że zarówno starzenie o charakterze hydrolitycznym jak i oksydacyjnym w znaczący sposób wpływa na strukturę chemiczną estru naturalnego, co skutkuje zmianą właściwości tej cieczy. Zmiana tych właściwości wiąże się między innymi z rozkładem estru i powstawaniem kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcucha, co zostało potwierdzone analizą tych kwasów przeprowadzoną dla estru naturalnego przed jak i po procesie starzenia zarówno oksydacyjnego jak i hydrolitycznego wykonaną przy zastosowaniu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrofotometrem mas.

Uzyskane wyniki badań wykazały pozytywny wpływ mechanizmu starzenia hydrolitycznego na właściwości zawilgoconego estru naturalnego. Bardzo istotnym spostrzeżeniem jest znaczny ubytek wody w procesie hydrolizy estru naturalnego, który przekłada się na poprawę napięcia przebicia estru. Ponadto powstawanie w wyniku tej reakcji kwasów o długich łańcuchach węglowodorowych nie prowadzi do istotnego pogorszenia

lepkości ani właściwości elektrycznych badanej cieczy. Wyniki napięcia międzyfazowego estru naturalnego po procesie hydrolizy nie wskazują na polarny charakter produktów takiego starzenia. Autorka pracy wykazała również, że hydroliza estru naturalnego jest reakcją, której intensywność jest zależna zarówno od zawartości wody w estrze jak i jego temperatury.

Przeprowadzone badania wykazały, że proces starzenia oksydacyjnego można zakwalifikować do znacznie bardziej agresywnego mechanizmu degradacji estru w stosunku do reakcji hydrolizy. Oksydacja estru naturalnego prowadzi do pogorszenia wszystkich właściwości dielektrycznych estru oraz groźnego wzrostu lepkości estru spowodowanego wysycaniem wiązań podwójnych reszt kwasowych, co jest bardzo charakterystycznym symptomem tego mechanizmu degradacji.

Zarówno starzenie o charakterze hydrolitycznym jak i oksydacyjnym estru naturalnego wpływają na wzrost jego liczby kwasowej, niemniej jednak, w przypadku starzenia hydrolitycznego, przekroczenie wartości kryterialnej ($0,5 \text{ mg KOH/g}_{\text{estru}}$) tego parametru nie skutkuje znacznym pogorszeniem właściwości istotnych z punktu widzenia eksploatacji transformatora. Dlatego też autorka postuluje o wprowadzenie zmian w normie IEC 62975:2021 w zakresie wartości kryterialnej liczby kwasowej.

Zastosowanie dwóch metod diagnostycznych – pomiarów widma absorbancji oraz analizy profilu kwasów tłuszczowych – umożliwiło identyfikację charakterystycznych produktów degradacji oraz pozwoliło na rozróżnienie procesu starzenia hydrolizy i oksydacji. Szczególne znaczenie ma analiza składu kwasów tłuszczowych, która do tej pory nie była opisywana w literaturze w kontekście degradacji cieczy elektroizolacyjnych, co stanowi istotny wkład w rozwój metod diagnostycznych estrów naturalnych stosowanych w transformatorach energetycznych.

Kolejnym istotnym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań jest zmiana rozpuszczalności wody w estrze naturalnym, która zachodzi pod wpływem produktów starzenia hydrolitycznego jak i oksydacyjnego. O ile wpływ procesu hydrolizy jest niewielki, to proces utleniania w radykalny sposób zwiększa graniczną rozpuszczalność wody w estrze. Skutkuje to zmianą rozkładu zawilgocenia w układzie papier-ester, co zostało potwierdzone w oparciu o skonstruowane krzywe równowagi zawilgocenia. Porównując krzywe równowagi w układzie ze świeżym estrem oraz estrem po procesie utleniania, w przypadku tej samej zawartości wody w obu cieczach można spodziewać się znacznie niższej zawartości wody w papierze pracującym z estrem utlenionym. Wnioski te mają istotne znaczenie diagnostyczne, ponieważ zmiana rozpuszczalności wody w estrze na skutek procesów starzeniowych może prowadzić do mylnych ocen stanu zawilgocenia izolacji papierowej, jeśli nie uwzględni się stopnia degradacji cieczy izolacyjnej.

Autorka pracy wykazała również korzystny wpływ hydrolitycznego starzenia estru naturalnego na stan zawilgoconej izolacji celulozowej. Wykazano, że proces hydrolizy estru naturalnego sprzyja stopniowemu osuszaniu izolacji, co w efekcie spowalnia proces depolimeryzacji celulozy. Dla przyjętych warunków eksperymentu odnotowano około 2,5-krotne wydłużenie prognozowanego czasu życia izolacji impregnowanej estrem

naturalnym w porównaniu z izolacją impregnowaną olejem mineralnym. Na podstawie uzyskanych wyników można założyć, że proces *retrofillingu*, wymiany w transformatorze oleju mineralnego na ester naturalny, może doprowadzić do osuszenia zawilgoconej izolacji celulozowej wynikającego zarówno z wysokiej rozpuszczalności wody w estrze jak i procesu jego hydrolizy. Przeprowadzone badania wykazały, że wysoka temperatura układu izolacyjnego przyspieszy tempo osuszania izolacji celulozowej.

W pracy została również sformułowana druga hipoteza dotycząca poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego poprzez jego nanomodyfikację przy użyciu fulerenu C₆₀. Na podstawie analizy wyników liczby kwasowej autorka pracy stwierdziła, że istnieje możliwość poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego poprzez jego nanomodyfikację przy użyciu fulerenu o stężeniu 100 mg/l, co potwierdza słuszność postawionej hipotezy. Wykazano, że taka nanomodyfikacja nie wpływa negatywnie na inne zbadane właściwości estru naturalnego. Należy jednak zaznaczyć, że prace badawcze związane z wpływem nanocząsteczek fulerenu na właściwości estru powinny być nadal prowadzone w celu uzyskanie pełnego obrazu oddziaływania tej nanocząsteczki na właściwości estru naturalnego i materiałów celulozowych

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na wskazanie kierunków dalszych prac, które umożliwią pogłębienie wiedzy w zakresie wykorzystania estrów naturalnych w transformatorach energetycznych. W szczególności zasadne jest podjęcie następujących kierunków badań:

- analiza wpływu temperatury w zakresie 50–80 °C na przebieg procesu starzenia hydrolitycznego estru naturalnego, ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska osuszania papieru celulozowego impregnowanego tą cieczą,
- ocena wpływu nanocząsteczek fulerenu na biodegradowalność estru naturalnego, wytrzymałość udarową oraz napięcie zapłonu wyładowań niezupełnych,
- analiza właściwości papieru celulozowego impregnowanego nanocieczą na bazie estru naturalnego modyfikowanego fulerenem.

Literatura

- [1] R. Asano and S. Page, "Reducing environmental impact and improving safety and performance of power transformers with natural ester dielectric insulating fluids," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 50, pp. 134–141, 2014, doi: 10.1109/TIA.2013.2269532.
- [2] H. Anassatou, J. C. Duart, C. Perrier, I. Sitar, J. Walker, C. Claiborne, T. Boche, D. Cherry, A. Darwin, E. Gockenbach, *et al.*, *Experiences in Service with New Insulating Liquids*, Cigré Technical Brochure 436. Paris, France: International Council on Large Electric Systems (CIGRE), 2010.
- [3] IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Natural Ester Insulating Liquid in Transformers, IEEE Standard C57.147-2018 (Revision of IEEE Standard C57.147-2008), 2018, pp. 1–85.
- [4] *IEC 62975:2024, Natural esters — Guidelines for maintenance and use in electrical equipment*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2024.
- [5] L. E. Lundgaard, I. Atanasova Höhle, D. Allan, I. Atanasova Höhle, R. Clavreul, M. O. Dahlund, H. P. Gasser, R. Heywood, C. Krause, M. C. Lessard, T. Kumar Saha, V. Sokolov, and A. De Pablo, *Ageing of Liquid Impregnated Cellulose for Power Transformers*, Cigré Technical Brochure 738, 2018.
- [6] *IEC 61125:2018, Insulating liquids – Test methods for oxidation stability – Annex C: Method for evaluation of thermo-oxidative behavior of unused ester insulating liquids*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2018.
- [7] *IEC 60076-3:2013, Power transformers — Part 3: Insulation levels, dielectric tests and external clearances in air*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2013.
- [8] E. Jezierski, Z. Gogolewski, Z. Kopczyński, and J. Szmit, *Transformatory. Budowa i projektowanie*, wyd. 2, Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1963, pp. 138–157.
- [9] B. Adamczyk, *Analiza szybkich zjawisk przejściowych w wybranych topologiach uzwojeń transformatorów energetycznych*, rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, Polska, 2023.
- [10] doste"Power Distribution Transformer Low Diagram 3D Model 46", TurboSquid. [Online]. Dostępne: <https://www.turbosquid.com/pl/3d-models/power-distribution-transformer-low-diagram-3d-model-46-model-1784851>. [Dostęp: Grudzień 2024].
- [11] *Transformer Bushing Types: RIP Bushing Vs OIP Bushing*, StudyElectrical. [Online]. Dostępne: <https://studyelectrical.com/2019/03/transformer-bushing-types.html>. [Dostęp: Grudzień 2024].
- [12] Z. Hastermann, F. Mosiński, and A. Maliszewski, *Wytrzymałość elektryczna transformatorów energetycznych*, Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1983, pp. 171–186.

- [13] *Zastosowanie materiałów izolacyjnych w transformatorach*, JingHong (JHD Materials), [Online]. Dostępne: <https://pl.jhd-material.com/knowledge/the-application-of-insulating-materials-in-transformers>. [Dostęp: styczeń 2024].
- [14] *Transformerboard*, ADDEV Materials, [Online]. Dostępne: <https://addevmaterials.com/converting/en/transformboard/#>. [Dostęp: kwiecień 2024].
- [15] C. McShane, J. Corkran, K. Rapp, and J. Luksich, “Natural ester dielectric fluid development,” in *Proc. Transmission & Distribution Conf. & Exposition*, Dallas, TX, USA, May 21–26, 2006. doi: 10.1109/TDC.2006.1668445.
- [16] P. Rózga and M. Stanek, “Characteristics of streamers developing at inception voltage in small gaps of natural ester, synthetic ester and mineral oil under lightning impulse,” *IET Sci. Meas. Technol.*, vol. 10, pp. 50–57, 2016, doi: 10.1049/iet-smt.2014.0313.
- [17] S. Ab Ghani *et al.*, “Methods for improving the workability of natural ester insulating oils in power transformer applications: A review,” *Electric Power Systems Research*, vol. 163, pp. 655–667, 2017, doi: 10.1016/j.epsr.2017.10.008.
- [18] Ł. Thomas, *Suszenie izolacji transformatora za pomocą estru syntetycznego*, praca magisterska, Politechnika Poznańska, Poznań, Polska, 2019.
- [19] H. Mościcka-Grzesiak, “Zawilgocenie izolacji celulozowej w liczbach w aspekcie zjawisk fizycznych oraz konsekwencji eksploatacyjnych,” in *Proc. Międzynarodowa Konferencja Transformator '11*, Toruń, Polska, June 1–3, 2011.
- [20] J. Surmiński, *Budowa i morfologia surowców i mas włóknistych*, Poznań, Polska: Wydawnictwo Akademii Rolniczej, 1997.
- [21] M. C. Iglesias, D. Gomez-Maldonado, K. Brian, Z. Jiang, and S. Peresin, “Pulping processes and their effects on cellulose fibers and nanofibrillated cellulose properties: A review,” *Forest Products Journal*, vol. 70, no. 1, 2020, doi: 10.13073/FPJ-D-19-00038.
- [22] *Co kryje w sobie pień?*, Las Odkrywców, [Online]. Dostępne: <https://lasodkrywcow.pl/aplikacja/edukacja/co-kryje-w-sobie-pien/>. [Dostęp: styczeń 2025].
- [23] J. Gielniak, *Zawilgocenie izolacji papierowo-olejowej transformatorów wysokiego napięcia*, Rozprawy nr 477, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, Polska, pp. 22–27, 2012.
- [24] A. D. French, “Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important,” *Cellulose*, vol. 24, pp. 4605–4609, 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1450-3.
- [25] Z. Florijańczyk and S. Penczek, *Chemia Polimerów*, vol. III, Warszawa, Polska: Oficyna Politechniki Warszawskiej, 1995.
- [26] A. Langsdorf, M. Volkmar, D. Holtmann, and U. Roland, “Material utilization of green waste: a review on potential valorization methods,” *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 8, no. 19, 2021, doi: 10.1186/s40643-021-00367-5.

- [27] B. Peng, Z. Yao, X. Wang, M. Crombeen, D. G. Sweeney, and K. C. Tam, "Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry," *Green Energy & Environment*, vol. 5, no. 1, pp. 37–49, 2020, doi: 10.1016/j.gee.2019.09.003.
- [28] K. Ashvinder, E. Mostafavi, W. A. Fahad, S. Samarjeet, and V. Kumar, "Cellulose-based materials for air purification: A review," *Industrial Crops & Products*, vol. 194, 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.116331.
- [29] B. Sun, M. Zhang, J. Shen, Z. He, P. Fatehi, and Y. Ni, "Applications of cellulose-based materials in sustained drug delivery systems," *Current Medicinal Chemistry*, vol. 26, no. 14, pp. 2485–2501, 2019, doi: 10.2174/0929867324666170705143308.
- [30] J. G. Cook, *Handbook of Textile Fibres: Man-Made Fibres*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1984.
- [31] K. Kulasinski, S. Keten, S. V. Churakov, D. Derome, and J. Carmeliet, "A comparative molecular dynamics study of crystalline, paracrystalline and amorphous states of cellulose," *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1103–1116, 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0213-7.
- [32] *IEC 60450:2007, Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2007.
- [33] B. Bródka and H. Mościcka-Grzesiak, "Budowa i struktura celulozy w aspekcie procesów degradacji izolacji papierowo-olejowej," *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 4, pp. 53–56, 2006.
- [34] P. Przybyłek, "Wiarygodność metod fizykochemicznych wyznaczania zawilgocenia izolacji papierowo-olejowej w aspekcie zagrożenia transformatora awarią natury termicznej," rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań, Polska, 2007.
- [35] P. Jusner, E. Schwaiger, A. Potthast, and T. Rosenau, "Thermal stability of cellulose insulation in electrical power transformers – A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 252, 2021, Art. no. 117196, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117196.
- [36] C. Chen, C. Duan, J. Li, Y. Liu, X. Ma, L. Zheng, J. Stavik, and Y. Ni, "Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review," *BioResources*, vol. 11, no. 2, pp. 5553–5564, 2016, doi: 10.15376/biores.11.2.Chen.
- [37] V. A. Thiviyanathan, P. J. Ker, Y. S. Leong, F. Abdullah, A. Ismail, and M. Z. Jamaludin, "Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 61, no. 10, pp. 7697–7713, 2022, doi: 10.1016/j.aej.2022.01.026.
- [38] B. García, A. Ortiz, C. Renedo, D. F. García, and A. Montero, "Use Performance and Management of Biodegradable Fluids as Transformer Insulation," *Energies*, vol. 14, no. 19, p. 6357, 2021, doi: 10.3390/en14196357.
- [39] S. Vishal, S. Saurabh, V. Vikas, and K. Prashant, "Transformer's history and its insulating oil," in *Proc. 5th National Conference, INDIACom, Computing For Nation Development*, New Delhi, India, Mar. 10–11, 2011.

- [40] P. Kurzweil, C. Schell, R. Haller, P. Trnka, and J. Hornak, "Environmental impact and aging properties of natural and synthetic transformer oils under electrical stress conditions," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 5, no. 8, 2021, doi: 10.1002/adsu.202100079.
- [41] Z. Shen, F. Wang, Z. Wang, and J. Li, "A critical review of plant-based insulating fluids for transformer: 30-year development," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 141, 2021, Art. no. 110783, doi: 10.1016/j.rser.2021.110783.
- [42] D. Gnanasekaran and V. P. Chavidi, *Properties of vegetable fluids: A green insulator for power sector*. In: *Vegetable oil based bio-lubricants and transformer fluids*, 1st ed., Springer, Singapore, 2018.
- [43] N. Dunford, "Oil and oilseed processing I [Fact sheet]," Food and Agricultural Products Center, Oklahoma State University. [Online]. Dostępne: <https://extension.okstate.edu/fact-sheets/print-publications/fapc-food-and-agricultural-products-center/oil-and-oilseed-processing-i-fapc-158.pdf>
- [44] S. O. Oparanti, U. M. Rao, and I. Fofana, "Natural esters for green transformers: Challenges and keys for improved serviceability," *Energies*, vol. 16, no. 1, p. 61, 2023, doi: 10.3390/en16010061.
- [45] T. V. Oommen and C. C. Claiborne, "Electrical transformers containing electrical insulation fluids comprising high oleic acid oil compositions," U.S. Patent 5,949,017, Sep. 7, 1999.
- [46] Electric Power Research Institute, *Environmentally Acceptable Transformer Fluids: An Update*, Palo Alto, CA, Report No. 1017936, 2010, project manager J. Clock.
- [47] A. Sbravati, K. Rapp, M.-A. Thelen, E. Coskuner, and P. Warczyński, "Światowe doświadczenia w wykorzystaniu estru FR3 jako cieczy elektroizolacyjnej w transformatorach energetycznych," *Napędy i Sterowanie*, no. 10, pp. 16–21, 2021.
- [48] C. P. McShane, J. L. Corkran, R. A. Harthun, G. A. Gauger, K. J. Rapp, and E. Howells, "Vegetable oil based dielectric coolant," U.S. Patent 6,037,537 A, Mar. 14, 2000.
- [49] MIDEL, "MIDEL eN 1204 – ubezpieczenia napędzają modernizację w Kanadzie," *mv-lub.com*, październik 2024. [Online]. Dostępne: <https://mv-lub.com/pl/midel-en-1204-ubezpieczenia-nap%C4%99dy-retrofill-kanada/>. [Dostęp: Luty 2025].
- [50] Vielhauer GmbH, "MIDEL eN 1215 – Ochrona przeciwpożarowa w podziemnej stacji elektroenergetycznej, Milwaukee," *mv-lub.com*. [Online]. Dostępne: <https://mv-lub.com/pl/midel-en-1215-ochrona-przeciwpozarowa-w-podziemnej-stacji-elektroenergetycznej-milwaukee/>. [Dostęp: Luty 2025].
- [51] Cargill, "Envirotemp FR3 Fluid," *Paralec Electrical*, [Online]. Dostępne: https://www.paralec.com/th_en/products/0/2464-envirotemp-fr3-fluid/. [Dostęp: Luty 2025].
- [52] M&I Materials Limited, "M&I Materials Limited Completes Sale of its MIDEL and MIVOLT Businesses to Shell Lubricants," [Online]. Dostępne:

<https://www.mimaterials.com/mi-materials-limited-completes-sale-of-its-midel-and-mivolt-businesses-to-shell-lubricants/>. [Dostęp: Sierpień 2025].

- [53] Z. Siciński, red., *Materiały elektroizolacyjne: praca zbiorowa*, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1965.
- [54] Shell, 2024. [Online]. Dostępne: https://www.shell.com/business-customers/lubricants-for-business/sector-expertise/power-industry/wind-power/windeurope-electric-city/jcr_content/root/main/section/simple_2118681472/text.multi.stream/1726581236629/30ce6e8d9d69ebdcb19c946c00e1644ec7507965/shell-diala-s4-zx-i-tds.pdf. [Dostęp: Sierpień 2025].
- [55] P. Agren, I. Atanasova-Höhlein, B. Čuček, V. Davidov, T. Gradnik, M. Končan-Gradnik, S. Leivo, K. Brede Liland, C. Beauchemin, L. Darian, L. Dreier, M. Grisar, K. Kryczynski, J. Li, Q. Liu, D. Mihajlovic, P. Przybyłek, O. Roizman, K. Siodła, M. Marugan, T. Prevost, P. Ravila, and A. Shkolnik, *Moisture Measurement and Assessment in Transformer Insulation – Evaluation of Chemical Methods and Moisture Capacitive Sensors*, Cigré Technical Brochure 741, 2018.
- [56] Przybyłek, P., “Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, no. 3, pp. 1886–1893, 2016, doi: 10.1109/TDEI.2016.005627.
- [57] Atanasova-Höhlein et al., "Experience with capacitive on-line sensors for moisture evaluation in transformer insulation," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 35, no. 2, pp. 18-26, Mar.-Apr. 2019, doi: 10.1109/MEI.2019.8636102.
- [58] U. M. Rao and I. Fofana, "Monitoring the Sol and Gel in Natural Esters under Open Beaker Thermal Aging," in *2021 IEEE 5th International Conference on Condition Assessment Techniques in Electrical Systems (CATCON)*, Kozhikode, India, 2021, pp. 127-131, doi: 10.1109/CATCON52335.2021.9670498
- [59] S. Tenbohlen, M. Koch, D. Vukovic, A. Weinläder, S. Barker, J. Baum, J. Harthun, F. Frotscher, and D. Dohnal, “Application of vegetable oil based insulating fluids to hermetically sealed power transformers,” CIGRÉ Session Materials, Ref. A2-102_2008, Paris, 2008.
- [60] K. J. Rapp, C. P. McShane, and J. Luksich, "Interaction mechanisms of natural ester dielectric fluid and Kraft paper," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005*, Coimbra, Portugal, 2005, pp. 393-396, doi: 10.1109/ICDL.2005.1490108.
- [61] K. Bandara, C. Ekanayake, T. K. Saha, and P. K. Annamalai, “Understanding the ageing aspects of natural ester based insulation liquid in power transformer,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, no. 1, pp. 246–257, 2016, doi: 10.1109/TDEI.2015.004744.
- [62] L. M. Dumitran, A. Ciuriuc, and P. Notingher, “Thermal ageing effects on the dielectric properties and moisture content of vegetable and mineral oil used in power

- transformers,” in *2013 8th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE)*, May 2013, doi: 10.1109/ATEE.2013.6563459.
- [63] E. Casserly, G. Burk, and B. Carpenter, "Is There Evidence of Transesterification of Cellulose in Ester Insulating Liquids," *Proceedings of ICDL 2025*, pp. 1-4, 2025, doi: 10.1109/ICDL63868.2025.11068227.
- [64] R. Liao, J. Hao, G. Chen, Z. Ma, and L. Yang, "A comparative study of physicochemical, dielectric and thermal properties of pressboard insulation impregnated with natural ester and mineral oil," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 5, pp. 1626–1637, 2011, doi: 10.1109/TDEI.2011.6032833.
- [65] D. Szcześniak and P. Przybyłek, "Oxidation Stability of Natural Ester Modified by Means of Fullerene Nanoparticles," *Energies*, vol. 14, no. 2, p. 490, 2021, doi: 10.3390/en14020490.
- [66] H. M. Wilhelm, L. Tulio, R. Jasinski, and G. Almeida, "Aging markers for in-service natural ester-based insulating fluids," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 3, pp. 714-719, 2011, doi: 10.1109/TDEI.2011.6032833.
- [67] Z. Wang, Q. Liu, S. Qian, and Y. Xu, "Oxidation stability assessment of a vegetable transformer oil under thermal aging," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 2, pp. 683–692, 2014, doi: 10.1109/TDEI.2013.004073.
- [68] P. Schönfeld and L. Wojtczak, "Short- and medium-chain fatty acids in energy metabolism: the cellular perspective," *J. Lipid Res.*, vol. 57, no. 6, pp. 943-954, 2016, doi: 10.1194/jlr.R067629.
- [69] M. S. W. Xiang, J. K. Tan, and L. Macia, "Fatty Acids, Gut Bacteria, and Immune Cell Function," in *The Molecular Nutrition of Fats*, ch. 11, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-811297-7.00011-1.
- [70] Y. Bertrand, M. Dahlund, E. M.-H. De Pablo, T. C. S. M. Gupta, A. Hilker, C. Jones, M. Koncan-Gradnik, S. Kovacevic, H. Kratky, M.-C. Lessard, J. Lukic, R. Maina, J.-C. Mendes, G. Moss, G. Newesely, C. Perrier, F. Scatiggio, A. Schaut, P. Smith, V. Sokolov, P. Wiklund, G. Wilson, H. Yu, A.-M. Haug, S. Laboncz, H. M. Wilhelm, and I. Atanasova-Höhlein, *Oxidation Stability of Insulating Fluids*, Cigré Technical Brochure 526, 2013.
- [71] M. Simic, "Free Radical Mechanisms in Autoxidation Processes," *J. Chemical Education*, vol. 58, no. 2, pp. 125–131, 1981.
- [72] W. Lu, Q. Liu, and Z. D. Wang, "Gelling behavior of natural ester transformer liquid under thermal ageing," in *Proc. 2012 Int. Conf. High Voltage Eng. Appl. (ICHVE)*, Sep. 2012, pp. 643–647, doi: 10.1109/ICHVE.2012.6357101.
- [73] M. Milan, "Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents," in *Proc. 2016 Diagnostic of Electrical Machines and Insulating Systems in Electrical Engineering (DEMISEE)*, 2016, pp. 16–19, doi: 10.1109/DEMISEE.2016.7530478.
- [74] A. Adamowicz, *Analiza wpływu temperatury oraz stopnia zawilgocenia i zesterzenia izolacji celulozowo-olejowej na parametry modelu Cole-Cole wyznaczone przy*

wykorzystaniu metody spektroskopii częstotliwościowej FDS, rozprawa doktorska, Instytut Elektroenergetyki i Energii Odnawialnej, Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki, Politechnika Opolska, Opole, 2015.

- [75] L. E. Lundgaard, D. Allan, I. Atanasova Höhlein, R. Clavreul, M. O. Dahlund, H.-P. Gasser, R. Heywood, C. Krause, M.-C. Lessard, T. K. Saha, V. Sokolov, and A. De Pablo, *Ageing of Cellulose in Mineral-Oil Insulated Transformers*, Cigré Technical Brochure no. 323, 2007.
- [76] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of oil impregnated paper in power transformers," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 19, no. 1, pp. 230–239, 2004, doi: 10.1109/TPWRD.2003.820175
- [77] A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose," *Journal of Cellulose*, vol. 1, pp. 26–56, 1994.
- [78] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of the degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part III: Degradation products of cellulose insulation paper," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 51, pp. 211–218, 1996, doi: 10.1016/0141-3910(95)00204-9.
- [79] L. Badicu, P. V. Notingher, L. Dumitran, G. Tanasescu, D. Popa, i G. Batir, „Thermal Ageing of Oil Impregnated Paper for Power Transformers Insulation Systems,” *Annals of the University of Craiova, Electrical Engineering series*, nr 34, pp. 7–12, 2010.
- [80] L. Dissado, G. Mazzanti, and G. Montanari, "Elemental strain and trapped space charges in thermoelectric aging of insulating materials," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8, no. 6, pp. 959–965, 2001, doi: 10.1109/94.971455.
- [81] J. Gielniak, A. Graczkowski, and H. Mościcka-Grzesiak, “Czy proces depolimeryzacji celulozy wpływa na odpowiedź dielektryczną układu izolacyjnego papier-olej?,” *Przegląd Elektrotechniki i Automatyki (PAK)*, vol. 57, no. 4, pp. 397–400, 2011.
- [82] G. K. Frimpong, T. Oommen, i R. Asano, „A survey of aging characteristics of cellulose insulation in natural ester and mineral oil,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 27, nr 5, ss. 36–48, 2011, doi: 10.1109/MEI.2011.6025367.
- [83] R. Liao, S. Liang, C. Sun, L. Yang, and H. Sun, "A comparative study of thermal aging of transformer insulation paper impregnated in natural ester and in mineral oil," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 518–533, 2010, doi: 10.1002/etep.336.
- [84] S. Tenbohlen and M. Koch, “Aging Performance and Moisture Solubility of Vegetable Oils for Power Transformers,” *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 25, no. 2, pp. 825–830, 2010, doi: 10.1109/TPWRD.2009.2034747.
- [85] J. Xiang, J. Li, and Z. Zhang, “Influence of water content on the aging performance of natural ester-paper insulation,” in *2012 International Conference on High Voltage Engineering and Application*, Shanghai, China, 2012, pp. 663–666, doi: 10.1109/ICHVE.2012.6357106.

- [86] B. García, T. Garcia, V. Primo, J. Burgos, and D. Urquiza, "Studying the loss of life of natural-ester-filled transformer insulation: Impact of moisture on the aging rate of paper," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 33, pp. 15–23, 2017, doi: 10.1109/MEI.2017.7804312.
- [87] I. Fofana, A. Bouaïcha, M. Farzaneh, J. Sabau, D. Bussi res, and E. B. Robertson, "Decay products in the liquid insulation of power transformers," *IET Electric Power Applications*, vol. 4, no. 3, pp. 189-197, 2010, doi: 10.1049/iet-epa.2009.0181.
- [88] D. Skori , S. Joci , Z. Sakac, i N. Leci , "Genetic possibilities for altering sunflower oil quality to obtain novel oils," *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, vol. 86, pp. 215-221, 2008, doi: 10.1139/Y08-008.
- [89] W. E. Neff, T. L. Mounts, and W. M. Rinsch, "Oxidative stability as affected by triacylglycerol composition and structure of purified canola oil triacylglycerols from genetically modified normal and high stearic and lauric acid canola varieties," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 30, no. 8, pp. 793–799, Dec. 1997, doi: 10.1006/fstl.1997.0274.
- [90] C. P. McShane, J. Luksich, and K. J. Rapp, "Retrofilling aging transformers with natural ester based dielectric coolant for safety and life extension," in *Proc. Cement Industry Technical Conference, IEEE-IAS/PCA*, vol. 30, June 2003, doi: 10.1109/CITCON.2003.1204715.
- [91] M. N. Lyutikova, S. M. Korobeynikov, U. M. Rao and I. Fofana, "Mixed Insulating Liquids With Mineral Oil for High-Voltage Transformer Applications: A Review," in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 29, no. 2, pp. 454-461, 2022, doi: 10.1109/TDEI.2022.3157908.
- [92] I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers, part 1: Investigation of mixed liquids," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, no. 3, pp. 18-31, 2002, doi: 10.1109/MEI.2002.1014964.
- [93] R. Liao, J. Hao, L. Yang, and S. Grzybowski, "Study on aging characteristics of mineral oil/natural ester mixtures – paper insulation," in *Proc. IEEE International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, 2011, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICDL.2011.6015484.
- [94] R. Liao, J. Hao, L. Yang, S. Liang, and J. Yin, "Improvement on the anti-aging properties of power transformers by using mixed insulating oil," in *Proc. International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, 2010, pp. 588-591, doi: 10.1109/ICHVE.2010.5640772.
- [95] H. Suwarno and J. Marbun, "Effect of thermal aging on the dielectric properties of mixture between mineral oil and natural ester," in *Proc. TENCON 2015 - 2015 IEEE Region 10 Conference*, 2015, pp. 1-5, doi: 10.1109/TENCON.2015.7372866.
- [96] T. Toudja, F. Chetibi, A. Beldjilali, H. Moulai, and A. Beroual, "Electrical and physicochemical properties of mineral and vegetable oils mixtures," in *Proc. IEEE Int. Conf. Liquid Dielectrics (ICDL)*, 2014, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICDL.2014.6893145.

- [97] G. Dombek and J. Gielniak, "Fire safety and electrical properties of mixtures of synthetic ester/mineral oil and synthetic ester/natural ester," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 25, no. 6, pp. 1846-1852, 2018, doi: 10.1109/TDEI.2018.007223.
- [98] P. Przybyłek, "Rozpuszczalność wody w estrze syntetycznym oraz mieszaninie estru z olejem mineralnym w aspekcie suszenia izolacji celulozowej," *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 92, no. 10/2016, pp. 92–95, 2016.
- [99] R. Karthik, T. Sree Renga Raja, S. S. Shunmugam, and T. Sudhakar, "Performance Evaluation of Ester Oil and Mixed Insulating Fluids," *Journal of The Institution of Engineers (India) Series B*, vol. 93, no. 3, 2012, doi: 10.1007/s40031-012-0027-7.
- [100] Z. Nadolny and G. Dombek, "Mixture for cooling electroenergetic devices," Patent no. 227635.
- [101] U. M. Rao, Y. R. Sood, and R. K. Jarial, "Oxidation stability enhancement of a blend of mineral and synthetic ester oils," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 32, no. 2, pp. 43-47, 2016, doi: 10.1109/MEI.2016.7414230.
- [102] E. O. Obebe, Y. Hadjadj, S. O. Oparanti, and I. Fofana, "Enhancing the performance of natural ester insulating liquids in power transformers: A comprehensive review on antioxidant additives for improved oxidation stability," *Energies*, vol. 18, no. 7, p. 1690, 2025, doi: 10.3390/en18071690.
- [103] M. Karthik, R. S. S. Nuvvula, C. Dhanamjayul, and B. Khan, "Appropriate analysis on properties of various compositions on fluids with and without additives for liquid insulation in power system transformer applications," *Scientific Reports*, vol. 14, no. 1, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-68714-y.
- [104] J. Ullah, M. Hamayoun, T. Ahmad, M. Ayub, and M. Zarafullah, "Effect of light, natural and synthetic antioxidants on stability of edible oil and fats," *Asian J. Plant Sci.*, vol. 2, no. 17–24, pp. 1192–1194, 2003, doi: 10.3923/ajps.2003.1192.1194.
- [105] N. M. Emanuel and Y. N. Lyaskovskaya, *The inhibition of fat oxidation processes*. London, UK: Pergamon Press Ltd, 1967.
- [106] S. O. Oparanti, I. Fofana, and R. Jafari, "Improving Oxidation Stability and Insulation Performance of Plant-Based Oils for Sustainable Power Transformers," *Physchem*, vol. 5, no. 2, p. 23, 2025, doi: 10.3390/physchem5020023.
- [107] D. Xia, Y. Wang, H. Liu, J. Yan, H. Lin, and S. Han, "Research Progress of Antioxidant Additives for Lubricating Oils," *Lubricants*, vol. 12, no. 4, p. 115, 2024, doi: 10.3390/lubricants12040115.
- [108] J. Hao, R. Liao, S. Liang, L. Yang, and M. Zhu, "Choice of antioxidants and their synergistic effect study towards new insulation oil," in *Proc. IEEE 9th Int. Conf. Properties Appl. Dielectric Mater.*, Harbin, China, Jul. 19–23, 2009, pp. 53–56.
- [109] A. Suzuki, R. Ulfiati, and M. Masuko, "Evaluation of antioxidants in rapeseed oils for railway application," *Tribology International*, vol. 42, pp. 987–994, 2009.
- [110] H. Zhao, J. Feng, J. Zhu, H. Yu, Y. Liu, P. Shi, S. Wang, and S. Liu, "Synthesis and application of highly efficient multifunctional vegetable oil additives derived from

- biophenols," *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, p. 118274, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118274
- [111] S. U. S. Choi and J. A. Eastman, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles," in *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 1995, pp. 66–74.
- [112] A. Kumar and S. Subudhi, "Synthesis of nanofluids," in *Thermal Characteristics and Convection in Nanofluids*, 1st ed., Springer, Singapore, 2021, pp. 25–43.
- [113] W. Yu and H. Xie, "A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 435873, 2012, doi: 10.1155/2012/435873.
- [114] F. S. Shariatmadar and S. G. Pakdehi, "Effect of various surfactants on the stability time of kerosene-boron nanofluids," *Micro & Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 498–502, 2016, doi: 10.1049/mnl.2016.0223.
- [115] C. Irwanto, G. Azcarraga, Suwarno, A. Cavallini and F. Negri, "Ferrofluid effect in mineral oil: PDIV, streamer, and breakdown voltage," *2014 ICHVE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, Poznan, Poland, 2014, pp. 1–4, doi: 10.1109/ICHVE.2014.7035481.
- [116] Y. Zhou, S. Y. Sui, J. Li, Z. Y. Wang, W. Cui, Y. Z. Lv, and C. R. Li, "Statistical analysis of moisture's effect on AC breakdown strength of TiO₂ nanofluids," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 249, pp. 420–428, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2017.11.056.
- [117] J. Zhang, F. Wang, J. Li, H. Ran, and D. Huang, "Influence of Copper Particles on Breakdown Voltage and Frequency-Dependent Dielectric Property of Vegetable Insulating Oil," *Energies*, vol. 10, no. 7, p. 938, 2017, doi: 10.3390/en10070938.
- [118] Y. Du, Y. Lv, F. Wang, X. Li, and C. Li, "Effect of TiO₂ nanoparticles on the breakdown strength of transformer oil," in *Proc. IEEE Int. Symp. Electrical Insulation*, 2010, pp. 1–3, doi: 10.1109/ELINSL.2010.5549772.
- [119] M. Taro, D. Shill, A. Das, and S. Chatterjee, "Experimental investigation of transformer oil based nanofluids for applications in distribution transformers," in *Proc. 3rd Int. Conf. Condition Assessment Techniques in Electrical Systems (CATCON)*, 2017, pp. 1–6, doi: 10.1109/CATCON.2017.8280246.
- [120] M. Rafiq, D. Khan, and M. Ali, "Insulating properties of transformer oil-based silica nanofluids," in *Proc. 2015 Power Generation Systems and Renewable Energy Technologies (PGSRET)*, 2015, pp. 1–4, doi: 10.1109/PGSRET.2015.7312201.
- [121] A. Cavallini, R. Karthik, and F. Negri, "The effect of magnetite, graphene oxide and silicone oxide nanoparticles on dielectric withstand characteristics of mineral oil," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 22, no. 5, pp. 2592–2600, 2015, doi: 10.1109/TDEI.2015.005016.
- [122] B. X. Du, X. L. Li and J. Li, "Thermal conductivity and dielectric characteristics of transformer oil filled with bn and Fe₃O₄ nanoparticles," in *IEEE Transactions on*

- Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, no. 5, pp. 2530-2536, 2015, doi: 10.1109/TDEI.2015.005079.
- [123] D. Zmarzły and D. Dobry, "Analysis of Properties of Aged Mineral Oil Doped with C-60 Fullerenes," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 3, pp. 1119-1126, Jun. 2014, doi: 10.1109/TDEI.2014.6832256.
- [124] U. Khan and A. Boukhili, "AC Dielectric Strength of Mineral Oil-Based Fe₃O₄ and Al₂O₃ Nanofluids," *Energies*, vol. 11, no. 12, p. 3505, 2018, doi: 10.3390/en11123505.
- [125] K. Ayar, D. Purbarun, N. Tandra, and S. K. Das, "Effects of nanostructure permittivity and dimensions on the increased dielectric strength of nano insulating oil," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 509, pp. 235–243, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.015.
- [126] M. J. Given, M. P. Wilson, P. McGlone, I. V. Timoshkin, T. Wang, S. J. MacGregor, and J. Lehr, "The influence of magnetite nanoparticles on the behaviour of insulating oils for pulse power applications," *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Oct. 2011, pp. 40–43, doi: 10.1109/CEIDP.2011.6232591.
- [127] L. Wu, J. Li, W. Yao, C. Xiang, and N. Li, "Thermal stability of fullerene nano-modified vegetable insulating oil," in *Proc. 2016 IEEE Int. Conf. High Voltage Eng. Appl. (ICHVE)*, Chengdu, China, 2016, pp. 985-988.
- [128] D. Dobry, „Ocena możliwości zastosowania fullerenów jako inhibitora procesów starzeniowych w mineralnych olejach elektroizolacyjnych,” rozprawa doktorska, Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki, Politechnika Opolska, 2013.
- [129] M. Fasehullah, F. Wang, and S. Jamil, "Significantly elevated AC dielectric strength of synthetic ester oil-based nanofluids by varying morphology of CdS nano-additives," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 353, p. 118817, May 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118817.
- [130] P. Aksamit, D. Zmarzły, T. Boczar and M. Szmechta, "Aging properties of fullerene doped transformer oils," 2010 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, San Diego, CA, USA, 2010, pp. 1-4, doi: 10.1109/ELINSL.2010.5549834.
- [131] A. M. Świdwińska-Gajewska and S. Czerczak, "Fulereny–charakterystyka substancji, działanie biologiczne i dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego," *Med. Pr.*, vol. 67, pp. 397–410, 2016, doi: 10.13075/mp.5893.00352.
- [132] S. R. Wilson, "Biological aspects of fullerenes," in *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, K. M. Kadish and S. R. Ruoff, Eds. New Jersey, USA: Wiley, 2000, pp. 437–466.
- [133] L. Dugan, D. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. Almli, K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. Choi, and T.-S. Lin, "Carboxyfullerenes as neuroprotective agents," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 94, no. 17, pp. 9434–9439, 1997, doi: 10.1073/pnas.94.17.9434.
- [134] M. Rafiq, M. Shafique, A. Anam, and M. Ateeq, "Transformer oil-based nanofluid: The application of nanomaterials on thermal, electrical and physicochemical properties of

- liquid insulation—A review," *Ain Shams Eng. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 555–576, 2021, doi: 10.1016/j.asej.2020.08.010
- [135] H. W. Kroto, J. R. Heath, C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [136] J. G. Małecki, *Chemia ogólna i nieorganiczna, wykłady dla studentów biologii*, dostęp czerwiec 2025. [Online]. Dostępne: https://krystalografia.us.edu.pl/chn/chemia_ogolna_nieorganiczna_biologia.pdf
- [137] S. W. McElvany and M. M. Ross, "Mass spectrometry and fullerenes," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 3, pp. 268–280, 1992, doi: 10.1016/1044-0305(92)87054-3.
- [138] H. W. Kroto, "The stability of the fullerenes C_n, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70," *Nature*, vol. 329, no. 6139, pp. 529–531, 1987.
- [139] F. Cataldo, "Interaction of C₆₀ fullerene with lipids," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 163, pp. 524–529, 2010, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2010.03.004.
- [140] H. W. Kroto, "C₆₀ Buckminsterfullerene, other fullerenes and the icospiral shell," *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 17, no. 3-4, pp. 417–423, 1989, doi: 10.1016/0898-1221(89)90006-5.
- [141] K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. I. Namazbaev *et al.*, "Solubility of light fullerenes in vegetable oils," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 79, pp. 1683–1690, 2009, doi: 10.1134/S1070363209080179.
- [142] L. L. Dugan, E. G. Lovett, K. L. Quick, J. Lotharius, T. T. Lin, and K. L. O'Malley, "Fullerene-based antioxidants and neurodegenerative disorders," *Parkinsonism Relat. Disord.*, vol. 7, no. 3, pp. 243–246, Jul. 2001, doi: 10.1016/s1353-8020(00)00064-x.
- [143] E. B. Zeynalov, N. S. Allen, and N. I. Salmanova, "Radical scavenging efficiency of different fullerenes C₆₀–C₇₀ and fullerene soot," *Polymer Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 8, pp. 1183–1189, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.027.
- [144] L. Echegoyen and L. E. Echegoyen, "Electrochemistry of fullerenes and their derivatives," *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, no. 9, pp. 593–601, 1998, doi: 10.1021/ar970138v.
- [145] X. B. Wang, H. K. Woo, and L. S. Wang, "Vibrational cooling in a cold ion trap: Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of cold C₆₀ anions," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 5, p. 051106, 2005, doi: 10.1063/1.1998787.
- [146] Z. Huang, F. Wang, Q. Wang, W. Yao, K. Sun, R. Zhang, J. Zhao, Z. Lou, and J. Li, "Significantly Enhanced Electrical Performances of Eco-Friendly Dielectric Liquids for Harsh Conditions with Fullerene," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 7, p. 989, 2019, doi: 10.3390/nano9070989
- [147] F. Cataldo and T. Braun, "The solubility of C₆₀ fullerene in long chain fatty acids esters," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 15, no. 5, pp. 331–339, Sep. 2007, doi: 10.1080/15363830701512450.

- [148] F. Cataldo, "Solubility of fullerenes in fatty acids esters: A new way to deliver in vivo fullerenes. Theoretical calculations and experimental results," *Carbon Materials: Chemistry and Physics*, pp. 317–335, 2008.
- [149] D. Szcześniak, P. Przybyłek, A. Marcinkowska, and A. Lewandowska, "Modyfikacja estru naturalnego fulerenem C₆₀," *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 1, pp. 138–141, 2022, doi: 10.15199/48.2022.10.28.
- [150] H. Jin, T. Andritsch, P. H. F. Morshuis, and J. J. Smit, "AC breakdown voltage and viscosity of mineral oil based fullerene nanofluids," in *Proc. IEEE Conf. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Shenzhen, China, 20–23 October 2013, pp. 703–706.
- [151] M. Zdanowski, "Streaming Electrification of C₆₀ Fullerene Doped Insulating Liquids for Power Transformers Applications," *Energies*, vol. 15, no. 7, p. 2496, Apr. 2022, doi: 10.3390/en15072496
- [152] A. Beroual and H. Duzkaya, "AC and Lightning Impulse Breakdown Voltages of Natural Ester Based Fullerene Nanofluids," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 6, pp. 1996–2003, Dec. 2021, doi: 10.1109/TDEI.2021.009772.
- [153] M. Šárpataky, J. Kurimský, M. Rajňák, M. Krbal, and M. Adamčák, "Dielectric Performance of Natural- and Synthetic-Ester-Based Nanofluids with Fullerene Nanoparticles," *Energies*, vol. 16, no. 1, p. 343, Jan. 2023, doi: 10.3390/en16010343.
- [154] W. Yao, J. Li, Z. Haung, L. Wu and N. Li, "Preparation and dielectric properties of natural ester based insulating nano-oil modified by fullerene filler," *2017 IEEE 19th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, Manchester, UK, 2017, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICDL.2017.8124723.
- [155] H. Khelifa, E. Vagnon, and A. Beroual, "AC Breakdown Voltage and Partial Discharge Activity in Synthetic Ester-Based Fullerene and Graphene Nanofluids," *IEEE Access*, vol. PP, pp. 1–1, 2022, doi: 10.1109/ACCESS.2022.3140928.
- [156] Z. Nadolny and G. Dombek, "Electro-Insulating Nanofluids Based on Synthetic Ester and TiO₂ or C₆₀ Nanoparticles in Power Transformer," *Energies*, vol. 11, no. 8, p. 1953, 2018, doi: 10.3390/en11081953.
- [157] H. Khelifa, E. Vagnon and A. Beroual, "AC Dielectric Strength and Partial Discharge Activity in Naturel Ester and Naturel Ester-Based Fullerene Nanofluids," *2023 IEEE 22nd International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, Worcester, MA, USA, 2023, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICDL59152.2023.10209333.
- [158] Y. Du, Y. Lv, C. Li, M. Chen, J. Zhou, X. Li, Y. Zhou, and Y. Tu, "Effect of electron shallow trap on breakdown performance of transformer oil-based nanofluids," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, 2011, doi: 10.1063/1.3660783.
- [159] Y. Wang, F. Wang, J. Li, S. Liang, and J. Zhou, "Electronic Properties of Typical Molecules and the Discharge Mechanism of Vegetable and Mineral Insulating Oils," *Energies*, vol. 11, no. 3, p. 523, 2018, doi: 10.3390/en11030523.

- [160] IEC 60814:1997, *Insulating liquids – Oil-impregnated paper and pressboard – Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 1997.
- [161] IEC 62961:2018, *Insulating liquids - Test methods for the determination of interfacial tension of insulating liquids - Determination with the ring method*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2018.
- [162] PN-ISO 3104:2024-01, *Przetwory naftowe – Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste – Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2024.
- [163] PN-EN ISO 2719:2016-08/A1:2021-06, *Oznaczanie temperatury zapłonu — Metoda zamkniętego tygla Pensky'ego-Martensa*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2021.
- [164] IEC 60156:2025, *Insulating liquids — Determination of the breakdown voltage at power frequency — Test method*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2025.
- [165] IEC 60247:2008, *Insulating liquids — Measurement of relative permittivity, dielectric dissipation factor ($\tan \delta$) and d.c. resistivity*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2008.
- [166] U. Pille, K. Herodes, I. Leito, P. Burk, V. Pihl, and I. Koppel, "Solvatochromism of fullerene C60 in solvent mixtures: application of the preferential solvation model," *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, vol. 51, no. 1, pp. 3–18, 2002.