


Карактеризација изолационих папира применом FTIR-ATR спектроскопије

Ј.Планојевић¹, Ј.Лукић¹, В.Васовић¹ , Д.Михајловић¹, Ј.Јанковић¹,
Неда Ковачевић¹

¹Електротехнички институт Никола Тесла, Универзитет у Београду, Косте
Главинића 8а, 11000 Београд, Србија

jelena.planojevic@ieent.org

Кратак садржај: Потреба за повећањем продуктивности и капацитета енергетских трансформатора условила је производњу изолационих папира више термичке класе. У ту сврху се примењују најразличитије технике модификације чврсте изолације које омогућавају повећање термичке и хемијске стабилности изолационог папира током експлоатације трансформатора. Додатак адитива, пре свега дицијандиамида (DICU) и полиакриламида (РАМ), представља један од облика модификације целулозе у завршним фазама производње папира. Значајну разлику међу папирима представља садржај азота у папиру који карактерише додавање аминских једињења (адитива). У раду је приказана примена инфрацрвене спектроскопије са тотално ослабљеном рефлексijом (FTIR-ATR) у карактеризацији узорака папира као и уочавању разлика између обичног крафт и термички надограђеног папира која се огледа у присуству или одсуству карактеристичних функционалних група за адитиве. Идентификацијом трака на 2194-2154 cm^{-1} потврђено је присуство адитива дицијандиамина (DICU) у спектру узорка термички надограђеног папира што представља разлику у односу на спектар обичног крафт папира.

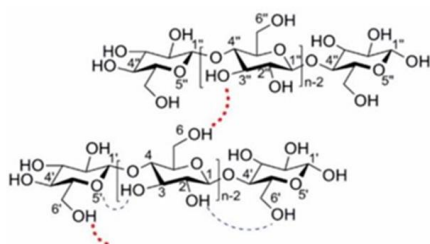
Кључне речи: трансформатор, чврста папирна изолација, термички надограђен папир, FTIR-ATR спектроскопија

1. Увод

Већи део чврсте изолације енергетских трансформатора чине материјали на бази целулозе као што су папирни намотаји око бакарних проводника, радијални одстојници (у намотају), цилиндри и траке између намотаја (ламиниран пресборд), стезне плоче (ламинирано дрво мале и

високе густине), угаони прстенови, капице и изводи (папири на бази сулфатне дрвне пулпе) [1]. Целулоза се показала као погодан изолациони материјал који може да одговори свим захтевима у погледу диелектричних, механичких и хемијских својстава, а са друге стране представља обновљиви материјал и доприноси заштити животне средине. Хемијски процеси производње папира и трафоборда су идентични и добијају се применом сулфатног (крафт) поступка у базном медијуму из небелјене пулпе меког дрвета. Меко дрво је карактеристично за четинаре (бор, смрча, оморика и други четинари) и једноставније је структуре у односу на тврдо дрво. Тако је целулоза добијена из скадинавских и канадских четинара који расту веома споро посебно специфична у погледу механичких особина. Типичан састав небелјене крафт пулпе (меког дрвета) је: 75-78% целулозе, 10-20% хемицелулозе, 2-6% лигнина и <0.5% неорганских супстанци [2]. Садржај хемицелулозе и лигнина у изолационим материјалима варира у зависности од употребљене сировине као и примењеног поступка током производње.

Целулоза је линеарни природни макромолекул који се састоји од анхидрида глукозе повезаних 1,4- β -D-гликозидном везом. Надмолекуларна структура целулозе није једнородна, већ се састоји из подручја веће уређености који имају кристалну структуру (или блиску кристалној) и мање уређености које се сматрају аморфним. Систем водоничних веза целулозе један од најзначајнијих фактора који утиче на карактеристике целулозе и њених деривата и дају крутост целулози као материјалу (Слика 1).



Слика 1. Шематски приказ интер (***) и интрамолекуларне (---) водоничне везе у целулози

Унутар и између фибрила налазе се мање сређена (аморфна) места, тзв. слаба места, како у хемијском, тако и у механичком погледу, јер хемијски агенси и вода најлакше продиру у аморфне делове структуре. Многе особине материјала зависе од удела кристалних и аморфних домена. Са повећањем удела кристалних подручја у полимеру смањује се брзина одигравања деструктивних процеса и повећава отпорност према хемикалијама. Како аморфна подручја представљају слаба места, у њима се пре свега одвијају хемијске реакције деградације. Са друге стране гипкост и еластичност влакана су у корелацији и расту са порастом удела кристалних подручја до одређене

мере, након тога оне опадају јер материјал постаје крт и крут. Јачина материјала се повећава са повећањем кристалних домена који представљају физичко ојачање полимера. Из тога следи да аморфне области у целулози имају исто тако велики утицај на скоро сва физичка и хемијска својства целулозних влакана као и кристалне области [3].

Главни пратилац целулозе у свим биљним врстама, тако и у изолационим материјалима је хемицелулоза. Хемицелулоза има далеко мањи степен полимеризације (200 мономерних јединица у полимерном ланцу) и учествује у стварању водоничних веза, али и редукује механичку чврстоћу изолационих материјала уколико удео пређе 10% [4]. Други пратилац је лигнин који целулозним влакнима повећава јачину уз истовремено смањење еластичности. Лигнин је најкомплекснији биополимер у природи чија структура још увек није у потпуности разјашњена. За разлику од целулозе, у лигнину се не може уочити правилно понављање већих јединица. Разлика у структури лигнина различитог порекла представља се у бројности фенилпропан јединица (p-хидроксифенил (H), гвајаколл (G) и сиригинил (S)). Лигнин у меком дрвету, а одатле и у изолационим материјалима, првенствено је састављен од подјединица гвајакола [5]. За изолационе материјале препоручен садржај лигнина је од 1-4%. У процесу производње, поступком делигнификације поред лигнина уклања се и хемицелулоза, а може и да се наруши структура целулозе, због чега су оптимизација употребљених алкалија, температуре, притиска као и време реакције веома значајни. Капа-број представља кључну методу у одређивању нивоа лигнина у папиру и у пулпи током производње и одређује према стандарду TAPPI T 236 [6]. Садржај лигнина (%) се одређује из "Карра" броја чија се вредност за небелјену пулпу креће у опсегу од 1 до 100. Очекивана вредност капа-броја за крафт папир је испод 30.

Изолациони систем као део конструкције трансформатора заједно са другим конструкционим деловима мора бити сигуран и одговорити на све механичке и електричне захтеве којима је изложен трансформатор као део електро-енергетског система. Најважније особине нових изолационих папира су добра механичка својства (висока затезна чврстоћа), низак садржај влаге, висок степен полимеризације папира (1200-1400 јединица). Степен полимеризације (DP) електроизолационог папира заједно са другим механичким карактеристикама (затезна чврстоћа, издужење, отпорност на удар, савијање и кидање, дате у стандарду IEC 60554-2 [7]) користе се за процену стања чврсте изолације пре пуштања трансформатора у погон. Како је животни век трансформатора ограничен животним веком чврсте изолације, веома је важна примена свих наведених метода карактеризације, као и развој нових, у циљу провере квалитета изолационих папира и обезбеђење дугог животног века опреме.

Хемијска и физичка модификација изолационих материјала

Према све већим захтевима стандарда за терећење трансформатора (IEC 60076)[8] који прописује рад енергетских трансформаторима на температурама изнад конвенционалних, производња и истраживања у области термички надограђених папира све више добија на значају. Најновије издање поменутог стандарда прописује максималну радну температуру чврсте изолације од 140°C што је у односу максималну радну температуру обичног крафт папира за 35°C степени више. Методе које се примењују за термичку надоградњу папира су: цијаноетилација, додавање адитива (дицијандиамид (DICU), полиакриламид (ПАМ), уреа, меламина) у завршним фазама производње као и додавање високотемпературног мета-арамида полимера целулозној пулпи током производње [9]. Сврха термичке надоградње је повећање термичке и хемијске стабилности изолационог папира током експлоатације трансформатора. Метода цијаноетилације папира је третман акрилонитрилом у воденом алкалном медијуму што резултира добијањем стабилног целулозног етра. Нитрилна група инкорпорирана у структуру целулозе на овај начин делује против аутокаталитичке термичке разградње целулозе хватањем молекула воде. При повишеним температурама нитрилна група хидролизује прво до амида а затим до амонијумове соли [10]. Адитиви (DICU, ПАМ, меламина), приказани на слици 2, уводе се у облику водених раствора на делимично осушену целулозу и њихов ефекат се огледа у томе што учествују у неутрализацији киселих једињења насталих током експлоатације трансформатора.

Коначни ефекат додатка адитива огледа се у успоравању киселе хидролизе папира што значајно успорава старење изолационог папира. На тај начин омогућено је коришћење термички надограђених папира на вишим температурама (120°C или 130°C) у поређењу са обичним крафт папиром ниже термичке класе (105°C) за исто ефективно старење папира.



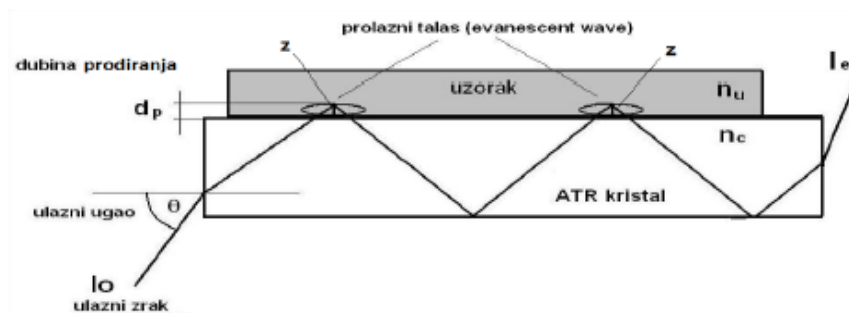
Слика 2. Структурне формуле адитива дицијандиамида (DICU), полиакриламида (ПАМ) и меламина

Термички надограђен папир се према техничким одредбама производи као крафт папир нормалне и високе густине. Постоји широк спектар система за топлотну надоградњу и значајну разлику прави садржај азота у папиру [2]. Наведени процеси термичке надоградње

резултирају повећаним садржајем азота у чврстој изолацији чија типична вредност у папирима износи од 0,5 до 4 % у односу на тежину папира. Концентрација хемијских адитива у папиру се обично одређује применом методе по Кједахлу. Све актуелнија је примена једне веома корисне технике инфрацрвене спектроскопије (FTIR-ATR) у карактеризацији и областима истраживања термички надограђених папира. Истраживања у примени поменуе спектроскопске технике се, поред карактеризације узорка папира, идентификације адитива у термички надограђеним папирима односе и на праћење промена карактеристичних функционалних група током старења чврсте изолације.

2. Примена FTIR-ATR методе

Феномен рефлексije зрачења основа је примене технике инфрацрвене спектроскопије са Фуријевом трансформацијом са тотално ослабљеном рефлексijом (*eng. Fourier transform infrared with Attenuated total reflection, ATR*). FTIR-ATR се најчешће користи при анализи чврстих узорка најразличитијег порекла и једна од њених највећих предности је брзина и једноставности анализе (без припреме узорка). ATR се заснива на мерењу промена које се дешавају при тоталној рефлексiji инфрацрвеног зрака у контакту са узорком. Када се инфрацрвени зрак под одређеним углом усмери на оптички густ кристал (висок индекс рефракције) долази до стварања стојећег “пролазног” таласа који интерреагује са узорком који је у контакту са кристалом (Слика 3). Пролазни талас се јавља при свакој рефлексiji о унутрашњу страну кристала. Дубина продирања светлосног снопа у узорак је око 0,5-3 μm и при интеракцији са узорком енергија IR зрака се смањује. Смањена енергија таласа наставља даље према детектору где се генерише IR спектар [11].



Слика 3. Шематски приказ принципа ATR технике [11]

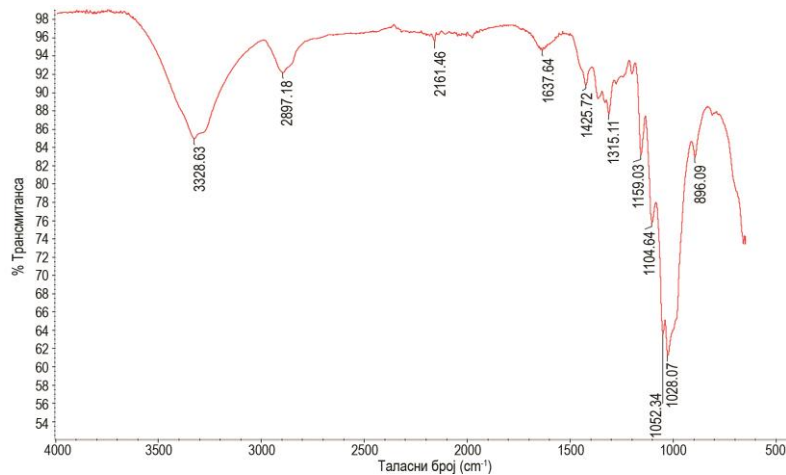
У овом експерименту коришћена је FT-ATR техника у циљу уочавања разлике у структури обичног крафт и термички надограђеног папира. За снимање узорака коришћен је Nicolet iS10 FTIR тип спектрометра са цинк-селенид (ZnSe) кристалом, при резолуцији од 4 cm^{-1} , са 16 скенова и у опсегу таласних дужина од $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Припрема узорака:

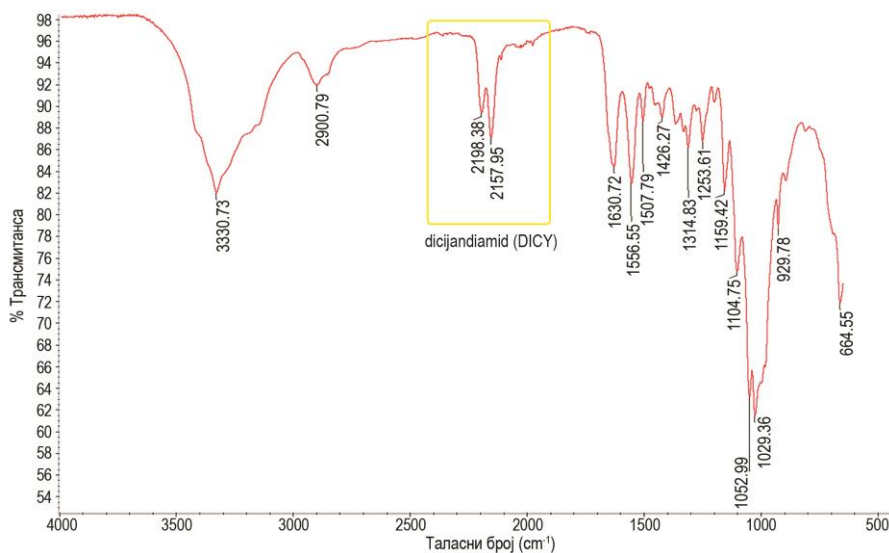
Узорци за анализу су припремљени сушењем на 75°C током 1 h а затим су чувани у ексикатору до анализе. Присуство влаге у узорцима папира није пожељно јер може да доведе до појаве овертонских трака у IR-спектру и на тај начин онемогући појаву других трака. У првом сету мерења, анализирана су два узорка изолационих папира, обичан крафт папир и термички надограђен папир, оба густине од $200\text{-}260\text{ g/cm}^3$. У другом сету мерења, анализирани су узорци термички надограђеног папира, густине 260 g/cm^3 , пре и након старења у инертној атмосфери на 185°C током 18 дана. Сваки узорак папира је мерен три пута да би се добили валидни резултати. Папири су постављени на површину кристала и примењен је притисак за побољшање контакта између кристала и површине папира.

3. Резултати и дискусија

У инфрацрвеном подручју спектра електромагнетног зрачења добијају се апсорпциони спектри који потичу од ротационих и вибрационих интеракција специфичних функционалних група молекула са упадним зраком. Већина функционалних група (нпр. OH, C=O, C=C, C≡C, C≡N, NO₂) без обзира на остатак молекула, апсорбује у релативно узаним, добро дефинисаним IR-спектралним областима [12]. На слици 4 и 5 приказани су инфрацрвени спектри обичног крафт папира и термички надограђеног, респективно.



Слика 4. FT-ATR спектар обичног крафт папира



Слика 5. FT-ATR спектар термички надограђеног папира

Траке које се јављају у области око 3000 cm^{-1} су карактеристичне за вибрације истежања ОН група код полисахарида и генерално имају широк облик. Оштар пик на 3330 cm^{-1} који се јавља код обичног крафт и термички надограђеног приписује се вибрацији НН група које могу да потичу из лигнина или адитива на бази амина. Потврда да имамо НН групу тражимо у области од $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ које се приписују деформационим вибрацијама НН везе примарних амина и израженије су код термички надограђеног папира (слика 5). Разлог томе је присуство

адитива који се додају у завршним фазама производње изолационих материјала.

У табели 1. приказане су карактеристичне траке које се јављају у АТР спектрима обичног и термички надограђеног папира.

Табела 1. Карактеристичне траке АТР спектра обичног и термички надограђеног папира[13],[14],[15]

Спектрална област	Типови вибрација	Опсег фреквенција
4000-600 cm^{-1}	Вибрације истезања свих С-Н веза у полисахаридима	2897-2900 cm^{-1}
	Вибрације асиметричног истезања и савијања CH_2 , CH , OH и CO , карактеристичних за структуру целулозе	1630-900 cm^{-1}
	Деформационе вибрације CH_2 , CH_3 (кристална структура целулозе)	1420-1430 cm^{-1}
	Деформационе вибрације С-ОН (лигнин)	1250-1300 cm^{-1}
	Вибрације асиметричног истезања С-О-С	1159 cm^{-1}
	Асиметрично истезање глукозидног прстена у равни	1028-1029 cm^{-1}
	Асиметричне вибрације $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ (аморфна структура целулозе)	897 cm^{-1}

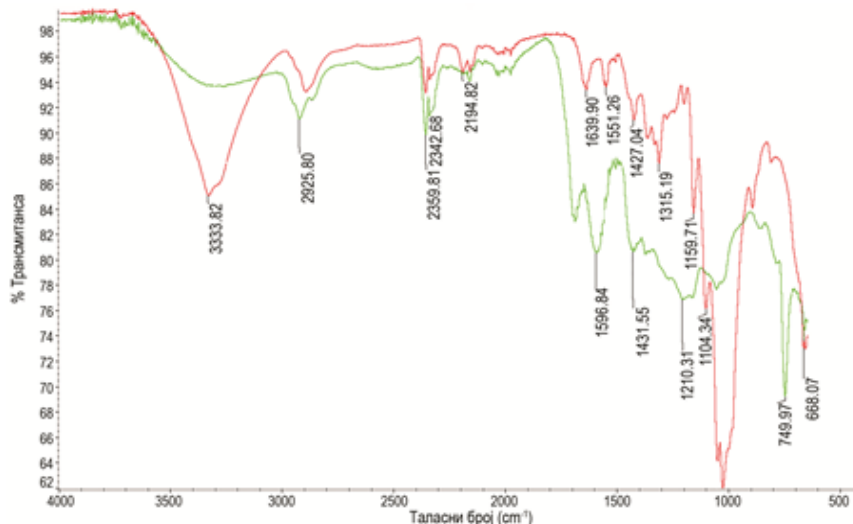
Ако се IR спектар обичног крафт папира (слика 4) упореди са IR спектром новог термички надограђеног папира (слика 5), јасно се уочава разлика у присуству карактеристичних трака на 2194 до 2159 cm^{-1} која потиче од адитива, дицијандиамида (DICY). Разлику у спектрима узорака прави појава дублета на 2198 и 2157 cm^{-1} (слика 5) која се јавља код термички надограђеног папира и изостаје у спектру обичног крафт папира. Дублет на 2198 и 2157 cm^{-1} приписује се резонанцији између $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{NH}$ присутних у адитиву дицијандиамиду[14]. Међу једињењима азота који се користе као адитиви (дицијандиамид, полиакриламид, уреа, меламин) само дицијандиамид показује дублет у области близу 2200 cm^{-1} . На овај начин омогућен је брз скрининг за детекцију дицијандиамида у папиру и разликовање од нормалног крафт папира, што може бити од користи у случају премотавања намотаја папирном изолацијом, током ремонта и-или након кварова/хаварија када недостају подаци о типу папира који је претходно коришћен.

Применом FT-ATR методе могуће је одредити DICУ индекс дељењем интеграла траке из опсега 2194-2154 cm^{-1} са интегралом траке која потиче од вибрација С-О целулозе у опсегу 1188-914 cm^{-1} према једначини (1) [11].

$$DICU\ index = \frac{\text{интеграл траке из опсега } 2245 - 2040\ \text{cm}^{-1}}{\text{интеграл траке из опсега } 1188 - 914\ \text{cm}^{-1}} \quad (1)$$

За израчунавање DICУ индекса термички надограђеног папира узета је површина дублета из опсега 2194-2159 cm^{-1} и површина траке карактеристичне за структуру целулозе из опсегу 929-1159 cm^{-1} (слика 5). Вредност DICУ индекса може да варира у зависности од количине присутних адитива у новим термички надограђеним папирима што зависи од примењеног поступка модификације. У термички надограђеном папиру вредност DICУ индекса износила је 0,21. Током старења изолационих папира, дицијандиамид се разалаже и преводи у друга азотна једињења (нпр. меламина) која настављају у папиру да успоравају реакције деградације целулозе реагујући са производима разградње целулозе. Са друге стране смањење степена полимеризације папира (DP) повезан је са раскидањем гликозидних веза у молекулу целулозе, због чега није могуће успоставити директну корелацију између DICУ индекса и DP [16].

На слици 6 приказани су преклопљени IR-спектри термички надограђеног папира, пре и након лабораторијског теста старења, 18 дана на 185°C.



Слика 6. Преклопљени FT-ATR спектри термички надограђеног папира пре старења (црвена боја) и након старења (зелена боја)

Поређењем IR спектра термички надограђеног папира пре и након старења уочава се разлика у положају трака посебно у области 1600-900 cm^{-1} која се приписује вибрацијама истезања и савијања CH_2 , CH , OH и CO карактеристичних за структуру целулозе. Најинтензивнија трака на око 1025 cm^{-1} уочава се код новог папира и знатно је смањеног интензитета код папира након 18 дана старења на 185 °C у затвореном систему. Смањење интензитета трака на око 1025 cm^{-1} код остарелог папира указује да долази до разградње 1,4- β -гликозидних веза између мономерних јединица и слабљење угљеничних и других веза као што су C-C, C-H, C-O-C и C-O гликозидног прстена мономера. У затвореном систему, на овако високој температури и у присуству воде као продукта деградације папира, процесом аутокаталитичке реакције долази до потпуне деградације молекула целулозе. Потврду да је структура целулозе деградирала указује и измерена вредност степен полимеризације (DP) папира након старења (испод 150 јединица). Такође, на IR спектру папира након старења јасно се уочава утросак адитива дицијандиамида, одсуство дублета 2194 - 2159 cm^{-1} , у односу на узорак папира пре старења.

4. Закључак

Модификација електроизолационог папира у процесу топлотне надоградње додавањем адитива могуће је потврдити применом инфрацрвене спектроскопије са тотално ослабљењеном рефлексијом (енг. Attenuated total reflection, ATR). Поређењем IR спектра обичног крафт и термички надограђеног папира, код оба узорка папира, уочава се појава трака које потичу од вибрације веза карактеристичних за целулозу. Разлика која се уочава је присуство трака повезаних са дицијандиамидом у области од 1500-1600 cm^{-1} и 2194-2154 cm^{-1} код термички надограђеног папира. Међу једињењима азота који се користе као адитиви (дицијандиамид, полиакриламид, уреа, меламина) само дицијандиамид показује дублет у области близу 2200 cm^{-1} [11]. На овај начин, применом FTIR-ATR спектроскопије омогућено је на брз начин уочити разлику између обичног крафт и термички надограђеног папира. Такође, могуће је уочити значајну разлику у IR спектрима термички надограђених папира, пре и након убрзаног теста старења на 185 °C током 18 дана, посебно у области од 1600-900 cm^{-1} која је карактеристична за полимерну структуру целулозе. Израчуната вредност DICY индекса за термички надограђен папир износила је 0,21 што представља однос површине траке адитива и најинтензивније траке која се приписује вибрацији гликозидног прстена целулозе. Уколико постоје подаци о вредности DICY индекса за нов папир, FTIR-ATR техника би могла да буде корисна за праћење DICY индекса током старења, али није могуће успоставити директну корелацију са степеном полимеризације папира (DP).

Литература

- [1] *Ageing of Liquid Impregnated Cellulose for Power Transformers*; CIGRE Task Force D1.53; CIGRE Brochure; CIGRE: Paris, France, 2018; No. 738; Available online: <https://e-cigre.org/publication/738-ageing-of-liquid-impregnated-cellulose-for-power-transformers>
- [2] *Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers*, Task Force, D1.01.10., CIGRE Brochure; CIGRE Paris, France, 2007, <https://e-cigre.org/publication/323-ageing-of-cellulose-in-mineral-oil-insulated-transformers>
- [3] Б. Пејић, "Утицај различитих фактора физичко-хемијског модификовања на структуру и својства влакана конопље", докторска дисертација, ТМФ Београд, 2009.
<http://dx.doi.org/10.2298/bg20090911pejic>
- [4] H.P. Moser, *Transformerboard*, Scientia electrica, 1979.
- [5] Y. Wang, M. Li, „Fast Fraction of Technical Lignins by Organic Cosolvents“, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, ch 6, pp. 6064-6072
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04546>
- [6] *Kappa number of pulp*, Standard TAPPI T 236 om-13
- [7] *Cellulose papers for electrical purposes-Part 2: Methods of test*, IEC 60554-2:2001
- [8] *Power transformers-Part 1: General*, IEC 60076-1:2011
- [9] J.K.Clawson, Structure and defects in high-performance aramid fibers, мастер рад, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2013.
- [10] С. Lange, Weidman презентација, Београд, 2007.
- [11] Б. Јовић, *Инфрацрвена спектроскопија*, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, 2021.
- [12] Ј.Мишовић, Т. Аст, *Инструменталне методе хемијске анализе*, ТМФ Београд, 1975.
- [13] V. Hospodarova, E. Singovszka, N. Stevulova, "Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials", *American journal of analytical chemistry*, pp. 303-310, 2018. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>
- [14] L.Mildemberger, M. Andreoli, "Correlation between stabilizer consumption and degree of polymerization of thermally upgraded paper aged in insulating natural ester and insulating mineral oil", *Polimeros*, 26 (1), 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2003>
- [15] B.Tomšič, B.Simončič, J.Vince, "The use of ATR IR spectroscopy in the study of structural changes of the cellulose fibers", *Tekstilec*, 2007, let. 50, št. 1–3, str. 3–15

- [16] O. H. Arroyo-Fernández, I. Fofana, J. Jalbert, "Assessing Changes in Thermally Upgraded Papers with Different Nitrogen Contents under Accelerated Aging", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 24, 3, 2017, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006449>

Abstract. The need to increase the productivity and capacity of power transformers has conditioned the production of insulating papers of a higher thermal class. For this purpose, various techniques of solid insulation modification were applied, which enable the increase in thermal and chemical stability of the insulating paper during the operation of the transformer. The applied additives, primarily dicyandiamide (DICY) and polyacrylamide (PAM), are one form of cellulose modification in the final stages of paper production. A significant difference between the papers is the nitrogen content in the paper, which is characterized by the addition of amine compounds (additives). The paper presents the application of infrared spectroscopy with totally attenuated reflection (FTIR-ATR) in the characterization of paper samples. The aim is to observe the difference between regularly kraft and thermally upgraded paper reflected in the presence or absence of characteristic functional groups for additives. The strip identification at $2194\text{--}2154\text{ cm}^{-1}$ confirmed the presence of dicyandiamide additives (DICY) in the spectrum of the sample of thermally upgraded paper, which is different compared with the spectrum of regular kraft paper.

Keywords: power transformer, solid paper insulation, thermally upgraded paper, FT-ATR spectroscopy

Characterization of Insulation Papers Using FTIR-ATR Spectroscopy

Jelena Planojević, Jelena Lukić, Valentina Vasović, Draginja Mihajlović,
Jelena Janković, Neda Kovačević

Rad primljen u uredništvo: 04.11.2021. godine.

Rad prihvaćen: 02.12.2021. godine.