

Маслякова Анна Вячеславовна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И УСТОЙЧИВОСТИ
К ТЕРМОСТАРЕНИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ДИЭЛЕКТРИКА ПУТЕМ
ЕГО МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНОМ**

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Сажин Борис Иванович

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук,
профессор
Слуцкер Александр Ильич
кандидат технических наук,
доцент
Беленький Борис Петрович

Ведущая организация: ОАО «НИИ «Постоянного тока»
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «17» июня 2005 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета К 212.229.03 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, Главное здание, ауд. 284.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «16» мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 212.229.03,
к.т.н., доцент

Гумерова Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Постоянный рост потребления природных ресурсов из невозобновляемых источников приближает топливный и сырьевой кризис, обусловленный интенсивным снижением запасов нефти в текущем столетии. В связи с этим во всем мире возрастает интерес к внедрению новых, а также к совершенствованию свойств традиционно используемых материалов, изготовленных на основе возобновляемого сырья. К числу последних относятся природные полимеры, в частности, целлюлоза. Необходимо отметить, что хотя области применения этого старейшего диэлектрика широко известны и разнообразны, его потенциал далеко не исчерпан и до конца не изучен. Поэтому разработки, направленные на изучение и совершенствование свойств целлюлозных материалов, целлюлозы и близких ей полисахаридов ведутся во всем мире, не теряя своей актуальности.

В настоящее время целлюлозные материалы не имеют конкурентоспособных синтетических альтернатив в сфере силового трансформаторостроения. Несмотря на тенденцию к замене бумажно-пропитанной изоляции сшитым полиэтиленом в кабелях переменного тока, применение и совершенствование эксплуатационных показателей изделий с целлюлозным диэлектриком продолжают развиваться. Электроизоляционные бумага и картон используются и в конденсаторной технике, а рекомендации по их полной замене синтетическими полимерами пока представляются не вполне обоснованными. Целлюлозные диэлектрики не теряют своей актуальности благодаря ряду хорошо известных, ценных свойств, среди которых: широкая и, как отмечалось, возобновляемая сырьевая база; технологичность при изготовлении и эксплуатации; стабильность диэлектрических характеристик; пористость, обеспечивающая хорошую впитывающую способность; сорбционная активность, позволяющая осуществлять очистку пропитывающей диэлектрической жидкости в процессе эксплуатации, тем самым, стабилизируя органическую изоляцию по параметру тангенс угла диэлектрических потерь.

В то же время одной из основных проблем, ограничивающих сферу применения и условия эксплуатации электротехнической бумаги, признана ее низкая устойчивость к тепловому воздействию. Кроме того, наличие открытой пористости и разветвленных воздушных каналов между волокнами целлюлозной основы обуславливает необходимость применения пропитывающих электроизоляционных сред с целью повышения электрической прочности целлюлозосодержащего диэлектрика. При этом скорость его разрушения при эксплуатации во многом определяется типом пропитывающего состава, так как в результате термоокислительной деструкции диэлектрической жидкости ухудшаются не только ее собственные электрофизические характеристики, но и образуются продукты старения, способствующие разрушению целлюлозного компонента (что приводит к необратимым структурным изменениям и снижению механической прочности природного полимера). Значимость механических характеристик рассматриваемого электротехнического материала велика вследствие использования целлюлозной бумаги в

намотанном виде, что повышает вероятность возникновения локальных (механических) перенапряжений в изоляции.

Указанные недостатки особенно существенны вследствие постоянного ужесточения требований к свойствам электроизоляционных материалов (включая целлюлозосодержащий пропитанный диэлектрик), обусловленного развитием электротехники и энергетики. Все перечисленное, наряду с проблемами в области ресурсной базы, привело к необходимости поиска путей совершенствования свойств целлюлозных материалов и диэлектрических композиций на их основе. Однако, несмотря на наличие большого числа публикаций, посвященных решению данной задачи, говорить об устранении проблемы преждевременно. В этих условиях новым и перспективным способом повышения характеристик целлюлозного диэлектрика может стать его модификация хитозаном (Ch) - природным биополимером, который является структурным аналогом целлюлозы и находит все более широкое применение во многих сферах человеческой деятельности. Изучению потенциальных возможностей и перспектив внедрения Ch присвоен статус “стратегического исследования” во многих промышленно высокоразвитых странах мира, включая Японию, США, Германию и Китай. Россия обладает обширной сырьевой базой для получения хитозана, выделяемого из панцирей ракообразных, переработка которых позволяет одновременно решить проблему эффективной утилизации отходов морепродуктов. «Российское хитиновое общество» (РХО) активно поддерживает разработки, направленные на изучение свойств и расширение областей применения Ch. Так, например, по итогам рассмотрения материалов, полученных в рамках выполнения настоящей работы и представленных на последней международной конференции РХО (проходившей в 2003 г. в Санкт-Петербурге - Репино), автору диссертации с коллегами было предложено участвовать в конкурсе на получение гранта для развития исследований по применению хитозана в электротехнической промышленности.

В то же время, в отечественных научных публикациях последних лет отмечается пассивность российских специалистов в изучении столь ценного природного материала, а также приводятся практически единичные сведения о попытках использования Ch при производстве электроизоляционных материалов (включая российские работы, среди которых и труды ЛПИ (СПбГПУ)). Однако структурное подобие хитозана и целлюлозы позволяет ожидать высокую эффективность композиций на базе этих природных полимеров, в том числе и для нужд электротехнической промышленности. Поэтому настоящая диссертационная работа посвящена изучению электрофизических свойств и устойчивости к термостарению целлюлозной бумаги (ЦБ), модифицированной хитозаном, с целью выявления перспектив такого композита в качестве электроизоляционного материала на основе возобновляемых источников сырья, что представляется своевременным и практически полезным. Косвенно актуальность настоящей разработки подтверждается и тем фактом, что ее часть, выполненная в рамках дипломного проектирования в 2000 году, награждена медалью Министерства образования Российской

Федерации, а автор диссертации признан победителем открытого конкурса на лучшую научную студенческую работу по естественным, техническим и гуманитарным наукам в ВУЗах России.

Цель работы. Комплексное исследование возможности использования хитозана для совершенствования и стабилизации электрофизических характеристик, а также повышения устойчивости к термостарению целлюлозосодержащих пропитанных диэлектриков.

Для достижения указанной цели представляется необходимым решить следующие задачи:

1. Оценить влияние структурирующей добавки - хитозана и способа его введения на электрофизические характеристики электроизоляционной целлюлозной бумаги.
2. Изучить возможность стабилизации жидкого диэлектрика по параметру тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) за счет сорбционной очистки пропитываемой среды целлюлозной бумагой, модифицированной хитозаном.
3. Исследовать сорбционную способность хитозана, полученного из различного сырья, по отношению к жидким электроизоляционным средам.
4. Провести сравнительный анализ механической прочности и стойкости к термовоздействию целлюлозной бумаги, а также композиционных материалов целлюлоза–хитозан, полученных с применением различных технологий.
5. Расширить представления о хитозане, как о диэлектрическом материале, и дать заключение о целесообразности его применения в целлюлозосодержащих электроизоляционных системах.

Научная новизна.

- Показано, что модификация целлюлозной основы хитозаном путем совместного размола полимеров позволяет повысить электрофизические и механические характеристики диэлектрической бумаги, а также устойчивость к термостарению пропитанного целлюлозосодержащего диэлектрика.
- Впервые установлено, что хитозан обладает высокой сорбционной активностью по отношению к пропитываемым диэлектрическим жидкостям (что обеспечивает их стабилизацию по параметру $\text{tg}\delta$), степень которой зависит от источника сырья биополимера.
- Получены дополнительные сведения, позволяющие обосновать выбор в качестве критерия выхода из строя целлюлозной бумаги 50%-ое значение механической прочности.
- Впервые дано экспериментальное подтверждение и обоснование превосходства структурирования целлюлозной основы волокнами хитозана над ранее применявшейся модификацией ЦБ раствором биополимера в уксусной кислоте.
- Получены сведения об основных электрофизических характеристиках хитозановых пленок, расширяющие представления о свойствах этого биополимера.

Практическая значимость.

- Подтверждена перспективность хитозана, как средства повышения работоспособности целлюлозосодержащих органических диэлектриков за счет улучшения электрофизических и

механических характеристик, а также повышения сорбционной активности и устойчивости к термостарению модифицированных хитозаном целлюлозных материалов.

- Обоснован выбор способа введения биополимера, обеспечивающий эффективность модификации ЦБ хитозаном, в том числе, повышение устойчивости материала к термостарению.
- Даны рекомендации по выбору сырья для получения сорбционноактивных биодобавок к целлюлозе для нужд электротехники.
- Усовершенствована методика ускоренной оценки устойчивости целлюлозной диэлектрической бумаги, модифицированной хитозаном, к тепловому воздействию, основанная на определении скорости снижения ее механических характеристик.
- Ряд результатов диссертационной работы, начиная с 2000 г., используется в учебном процессе в ГОУ ВПО СПбГПУ (в курсе “Химия и технология диэлектрических материалов”).
- Полезность работы также документально подтверждена кабельной сетью ОАО «Ленэнерго».

На защиту выносятся: Комплекс исследований и интерпретация результатов изучения возможности использования возобновляемого биополимера – хитозана для модификации целлюлозной основы с целью совершенствования и стабилизации электрофизических свойств и механических характеристик пропитанного целлюлозосодержащего диэлектрика, в том числе:

- интерпретация результатов исследования основных электрофизических свойств целлюлозной бумаги, модифицированной хитозаном;
- эмпирическое обоснование оптимального способа введения хитозана в целлюлозную основу;
- целесообразность расширения области применения хитозана и его использования для повышения устойчивости к термостарению электроизоляционных целлюлозных материалов.

Достоверность результатов. Обеспечивается использованием современных методов измерения электрофизических и оптических характеристик диэлектрических материалов. Применением разнообразных методик, позволяющих всесторонне рассмотреть проблему. Достаточно большим количеством испытанных образцов. Высокой воспроизводимостью статистически обработанных результатов и их совпадением с фундаментальными представлениями об изучаемом объекте, изложенными в отечественной и зарубежной литературе (включая публикации 1995-2005 г.г.). Совпадением выводов, полученных на основе использования усовершенствованного метода оценки нагревостойкости целлюлозных диэлектриков, как применительно к собственным, так и к ранее полученным в ЛПИ (СПбГПУ) экспериментальным результатам.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования; усовершенствовании методик; проведении экспериментальных исследований; обработке, обобщении и анализе полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. В процессе работы автор пользовался консультациями к.т.н., доцента Журавлевой Н.М.

Апробация работы. Материалы работы обсуждались на Международной научно-технической конференции «Изоляция-99» Санкт-Петербург, 1999; Межвузовской научной конференции «XXVIII Неделя Науки», Санкт-Петербург, 1999; 4-ой Международной конференции «Электротехника, электромеханика и электротехнологии» (МКЭЭ-2000), Клязьма, 2000; 9-ой Международной научно-технической конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2000), Санкт-Петербург, 2000; Межвузовской научной конференции «XXIX Неделя Науки», Санкт-Петербург, 2001; Российской научно-практической конференции молодых специалистов «Проблемы создания и эксплуатации электрических машин, электрофизической аппаратуры и высоковольтной техники», Санкт-Петербург, 2001; VI Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах», Санкт-Петербург, 2002; III Международной конференции «Электрическая изоляция-2002», Санкт-Петербург, 2002; VII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах», Санкт-Петербург, 2003; VII Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», Санкт-Петербург, п. Репино, 2003; межвузовской научной конференции «XXXIII Неделя науки», Санкт-Петербург, 2004; X Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики 2004), Санкт-Петербург, 2004.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 204 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы, который насчитывает 187 наименований, и приложений. Работа содержит 25 таблиц и 80 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель диссертационной работы, приведены основные научные и практические результаты исследований, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор отечественных и зарубежных работ, отражающих тенденции, достоинства и проблемы применения электроизоляционных материалов на основе возобновляемого природного полимера – целлюлозы. Приведены сведения, подтверждающие положение о том, что (вследствие ряда технико-экономических факторов и перспектив развития источников сырья) целлюлозный диэлектрик признан основным компонентом изоляции современных силовых трансформаторов, применяется в высоковольтной кабельной технике и представляет определенный интерес для силового конденсаторостроения. Проанализированы особенности механизма старения электрической изоляции указанных конструкций. Показано, что разрушение пропитанных целлюлозосодержащих композиций идет по пути увеличения $\text{tg}\delta$ жидкого диэлектрика за счет развития термоактивационных процессов, приводящих к росту

электрической проводимости и диэлектрических потерь жидкости, а также вследствие морфологических изменений в твердом компоненте изоляции. Указанные процессы представляют собой термоокислительную деструкцию (ТОД), а для случая бумажно-пленочных конденсаторных композиций включают в себя и термостимулированное взаимодействие (ТСВ) полимерной пленки и пропитывающей диэлектрической среды. Необратимые изменения структуры органических полимерных материалов сопровождаются ухудшением химических и механических характеристик целлюлозной бумаги и, в случае конденсаторной диэлектрической композиции, локальным снижением электрической и механической прочности синтетических пленок. Анализ литературных сведений о традиционных путях стабилизации электрофизических характеристик органической пропитанной изоляции показал, что применение поверхностно-активных добавок к жидкому диэлектрику наряду с положительным эффектом имеет и негативную сторону, а именно: ограниченный срок действия стабилизаторов и ускорение процессов ТСВ компонентов пленочно-пропитанной композиции вследствие развития расклинивающего действия. В то же время показано, что, благодаря природной сорбционной способности целлюлозы, использование материалов на ее основе позволяет стабилизировать состояние пропитывающего состава по параметру $\text{tg}\delta$ без отрицательных побочных эффектов. Однако повышение собственной сорбционной активности электроизоляционной бумаги (и, как следствие, термостабильности основных электрофизических и механических характеристик целлюлозосодержащей изоляции) путем введения в целлюлозную основу мелкодисперсных частиц адсорбента (в частности, оксида алюминия) сопровождается потерями наполнителя, что приводит к экономической неэффективности и к экологическим проблемам. Представленный в литературном обзоре анализ сведений о хитозане (Ch) – биополимере, получаемом из отходов переработки морепродуктов, указывает на уникальную структурную аналогию макромолекул Ch и целлюлозы (рис. 1), что во многом предопределяет интерес к их композиции.

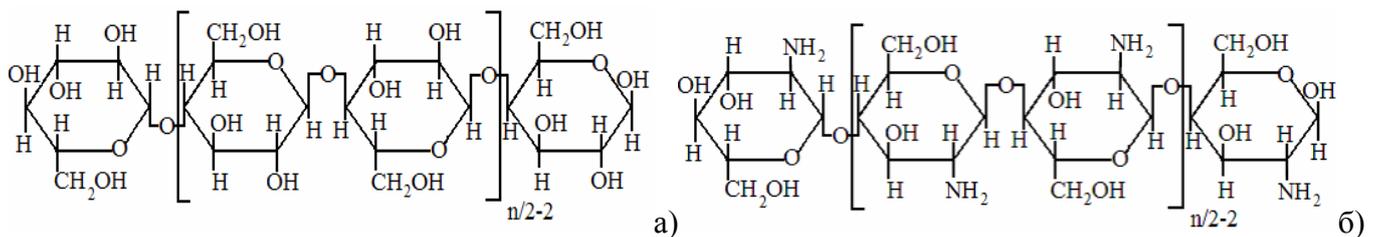


Рис.1. Эмпирическая формула элементарного состава: а) целлюлозы; б) хитозана.

Однако в литературе приводятся лишь единичные сведения о результатах исследований композита и возможностях его применения в качестве диэлектрического материала (при общей слабой изученности электрофизических характеристик, как хитозана и хитозановых пленок, так и целлюлозных материалов, модифицированных Ch). В то же время, даже отмеченные немногочисленные публикации позволяют прогнозировать перспективность и целесообразность дальнейших работ по созданию целлюлозных диэлектрических материалов с использованием биополимера. Так, реально доказана природная сорбционная способность хитозана по

отношению к различным веществам, включая ионы металлов, что указывает на возможную сорбционную активность Ch в жидких электроизоляционных средах, работающих в контакте с металлом конструктивных элементов электроизделий. Однако следует отметить отсутствие единого мнения исследователей при оценке значимости источника сырья (в данном аспекте) для получения хитозана. Также обоснована возможность повышения степени удержания адсорбента композитом по сравнению с чисто целлюлозными диэлектрическими материалами (бумагой и картоном). Было выявлено и положительное влияние модификации целлюлозной основы раствором биополимера в уксусной кислоте на механические и электрофизические характеристики бумаги, но только в исходном состоянии – термообработка указанных опытных материалов приводила к резкой потере их механической прочности.

В целом аналитический обзор теоретических разработок и результатов экспериментальных исследований по рассматриваемой проблеме позволил выявить вопросы, требующие дальнейшего изучения, и сделать выводы, на основе которых были сформулированы конкретные задачи настоящей диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание методов исследования механических, электрофизических и оптических характеристик твердых и жидких диэлектриков; измерительной аппаратуры; степени воспроизводимости полученных результатов, а также методов статистической обработки. Так как общепризнанна повышенная устойчивость целлюлозных материалов к воздействию электрического поля при их низкой нагревостойкости, то представляло интерес уделить внимание именно тепловому старению. Однако использование в данном случае в качестве критериальной характеристики (достоверно отражающей степень структурных изменений диэлектрического материала) средней степени полимеризации макромолекул полимера не представлялось возможным вследствие отсутствия растворителя для композиции целлюлоза – хитозан. Это привело к необходимости уточнения методики ускоренной оценки устойчивости целлюлозосодержащего диэлектрика к термовоздействию (результаты чего приведены в главе 3).

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты, их анализ и обсуждение, а также сделаны выводы, отражающие результаты решения поставленных задач.

В первом разделе экспериментальной части содержатся сведения об объекте исследования, который представлял собой: 1 - Ch пленки, полученные путем отлива из раствора хитозана в водном растворе уксусной кислоты, разных толщин (Институт высокомолекулярных соединений (ИВС) РАН, г. Санкт-Петербург); 2 - Мелкодисперсный хитозан (Институт высокомолекулярных соединений (ИВС) РАН, г. Санкт-Петербург); 3 - Лабораторные отливки чисто целлюлозной бумаги (ЦБ) и бумаги, модифицированной хитозаном (ЦБ+Ch) без выраженной анизотропии свойств, полученные двумя методами: метод I (партия I) – модификация целлюлозной основы хитозаном, путем «проклейки» раствором Ch в растворе уксусной кислоты; метод II (партия II) – модификация целлюлозной основы методом совместного размола хитозана и целлюлозы. 4 -

Модельные конденсаторные диэлектрические композиции, в которых применялись образцы полипропиленовой (ПП) пленки сферолитной структуры (завод “Пластик”, г. Москва). В качестве пропитывающих электроизоляционных жидкостей использовались: нефтяное кабельное масло МН-4 и газостойкие ароматические жидкие углеводороды фенилксиллилэтан (ФКЭ) – «Nisseki Condenser Oil S» фирмы «Nippon Petrochemical Co» (Япония) и его отечественный аналог СЭЖ-3, степень ароматичности которых $K_a = 75\%$, а также моно-добензилтолуол (М/ДБТ) – «Jarylec C101» фирмы «Prodelek» (Франция), $K_a = 85,7\%$.

Второй раздел главы 3 посвящен изучению влияния Ch на основные электрофизические свойства целлюлозной бумаги в исходном состоянии. Установлено (табл. 1), что введение хитозана (как в виде раствора Ch в водном растворе уксусной кислоты – способ I, так и путем совместного размола полимеров - способ II) практически не приводит к увеличению тангенса угла диэлектрических потерь композита по сравнению с ЦБ, но в то же время способствует повышению его кратковременной электрической прочности ($E_{пр}$) и предела механической прочности на разрыв (σ_p). Это, по-видимому, обусловлено взаимодействием высокоактивных NH-групп хитозана с OH-группами целлюлозы и некоторым упрочнением целлюлозной основы. Причем для бумаги, модифицированной (1 и 5) % Ch I-м способом, отмечается рост $E_{пр}$ на (7-14) % и σ_p – на (5-14) %, тогда как при введении (1-3) % хитозана II-ым способом рост указанных характеристик составил в среднем 28 % и 30 %, соответственно, что можно объяснить химическим взаимодействием полимеров.

Электрофизические характеристики ЦБ (при $f = 50$ Гц)

Таблица 1.

Метод получения	I – проклейка раствором Ch в уксусной кислоте			II – совместный размол	
	Ц	Ц + 1% Ch	Ц + 5% Ch	Ц	Ц +(1-3) % Ch
$(\text{tg}\delta \pm \Delta\text{tg}\delta)_{100^\circ\text{C}}$	0,0013±0,0001	0,0013±0,0001	0,0014±0,0001	0,0014±0,0001	0,0014±0,0001
$(E_{пр\ ср} \pm \Delta E)$, кВ/мм	8,5 ± 0,3	9,1 ± 0,2	9,7 ± 0,3	9,1 ± 0,3	11,7 ± 0,3
$(\sigma_{р\ ср} \pm \Delta\sigma)$, МПа	79 ± 2,5	83 ± 2,3	90 ± 2,5	90 ± 2,7	118 ± 3,2

В третьем разделе главы 3 представлены результаты сравнительной оценки сорбционной активности ЦБ и композиции Ц+Ch по отношению к пропитывающим жидким диэлектрикам. Выявлено, что введение Ch в целлюлозную основу путем ее проклейки раствором биополимера приводит к снижению сорбционной способности материала: в среде нефтяного кабельного масла МН-4, содержащего ионы меди, в среднем на 80 %, а при контакте с М/ДБТ, предварительно состаренным с ПП пленкой и содержащим, помимо продуктов термоокислительной деструкции диэлектриков, ионные примеси и загрязнения, десорбированные из полимерной пленки при растворении ее аморфной фазы в ароматической жидкости, - на 15%. В то же время, модификация ЦБ путем совместного размола природных полимеров приводит к повышению сорбционной активности материала (рис. 2).

Оценка коэффициента относительного светопропускания (K_{oc}) нефтяного масла МН-4 с ионами меди и ароматической жидкости СЭЖ-3 (предварительно состаренной с ПП пленкой), проведенная при помощи микроколориметра МКМФ-1 на длине волны 425 нм, показала, что после контакта с композитом Ц + Ch (совместный размол) $K_{oc\ 425}$ вырос на 25 % и 60 %, соответственно.

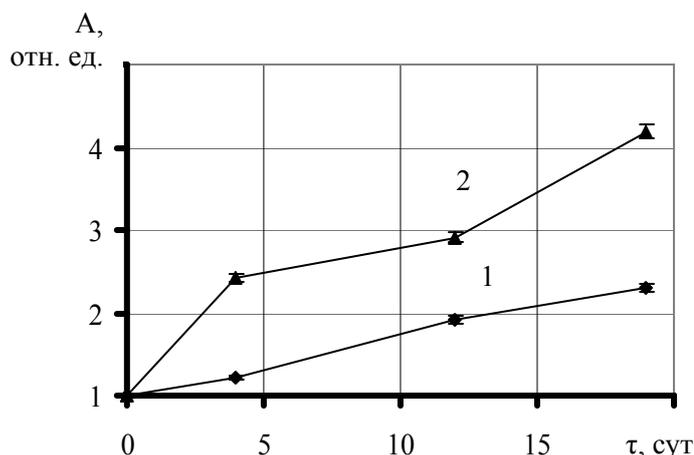


Рис. 2. Зависимости коэффициента сорбционной активности (А)* образцов ЦБ от времени выдержки (τ) в среде предварительно состаренного в контакте с медью масла МН-4: 1 – обычная ЦБ; 2 – ЦБ + (1 – 3) % Ch (совместный размол полимеров).

$$* A = \frac{\operatorname{tg} \delta_{100^{\circ}C} \text{ МН - 4 + ионы меди}}{\operatorname{tg} \delta_{100^{\circ}C} \text{ МН - 4 + ионы меди + ЦБ}}$$

соответственно, что подтверждает высокую сорбционную способность материала по отношению к электроизоляционным жидким средам. Вероятно, повышение сорбционной активности композита (в случае модификации целлюлозной основы II-м способом) обусловлено тем, что Ch в объеме ЦБ находится в виде волокон и активные аминогруппы биополимера доступны для сорбционных процессов, тогда как при проклейке ЦБ раствором хитозана в водном растворе уксусной кислоты группы NH_2 могут взаимодействовать с молекулами H_2O . Исследование сорбционной способности непосредственно Ch, полученного из различных источников сырья (отходов морепродуктов), и немодифицированной ЦБ в среде нефтяного масла МН-4 с ионами меди показало, что хитозан обладает более высокой сорбционной активностью, чем ЦБ (коэффициент А больше на 30-70 % в зависимости от источника хитозана). Действительно, Ch, полученный из панцирей краба, по сорбционной способности превосходит хитозан из панцирей креветок в среднем на 40%. На основании приведенных результатов была предложена гипотетическая блок-схема, иллюстрирующая влияние целлюлозного компонента, модифицированного хитозаном путем совместного размола полимеров, на состояние пропитывающей среды органического диэлектрика.

Дальнейшие разделы экспериментальной части диссертационной работы посвящены изучению устойчивости ЦБ и композиции Ц + Ch к термостарению. Вследствие того, что Ц и Ch не имеют общих растворителей, использовать один и тот же подход к оценке термоустойчивости чисто целлюлозного материала и композита (основанный на определении скорости снижения средней степени полимеризации (СП) макромолекул полимера) не представлялось возможным. Поэтому в четвертом разделе работы представлены результаты сравнительного анализа изменения средней СП опытных образцов ЦБ при термостарении в различных средах. Обнаружено, что фенилксилитан обеспечивает более высокую остаточную СП по сравнению с нефтяным маслом МН-4 (в среднем на 30 %) после ускоренного термостарения в течение 10 суток при температуре 140°C , что можно объяснить присутствием в ФКЭ эпоксидных добавок, тормозящих термоокислительную деструкцию жидкости и образование продуктов старения.

В пятом разделе главы 3 приведены результаты проверки применимости ранее разработанной в ЛПИ эмпирической формулы (связывающей среднюю СП и механическую

прочность бумаги в процессе термовоздействия) для сравнительного анализа нагревостойкости обычных и модифицированных Ch целлюлозных материалов, которые показали, что указанный подход не может быть использован вследствие его недостаточной точности.

Для ускоренной оценки устойчивости ЦБ к термостарению в настоящей работе предложено использовать коэффициент снижения механической прочности $P' = \sigma_{p0} / \sigma_p$, где: σ_{p0} – предел механической прочности бумаги на разрыв в исходном состоянии, Па; σ_p – предел механической прочности бумаги на разрыв в процессе термостарения, Па.

На основании анализа экспериментальных зависимостей коэффициента снижения механической прочности от времени термостарения - τ (как полученных автором, так и рассчитанных, исходя из приведенных в отчетах кафедры “ЭИКК” ЛПИ (СПбГПУ) результатов определения механической прочности электроизоляционных видов бумаги на разрыв и продавливание), пример которых для случая старения в воздушной среде представлен на рис. 3, было обнаружено, что изменение P' от τ имеет практически линейный характер на участке от $P' = 1$ до $P' = 2$, то есть до момента снижения механической прочности на 50 % от исходного значения, после чего зависимость $P' = f(\tau, \text{сут})$ резко видоизменяется. Вследствие того, что целлюлозная бумага считается непригодной к эксплуатации после снижения ее механической прочности на 50 %, исследование участка зависимости $P' > 2$ представлялось не целесообразным. Далее представлены результаты проверки указанного предположения и оценки степени линейности зависимости путем математического анализа набора точек $P' = f(\tau)$ в диапазоне снижения механической прочности от исходного состояния до 50 % уровня на основании экспериментальных данных, полученных в рамках диссертационной работы, а также литературных сведений.

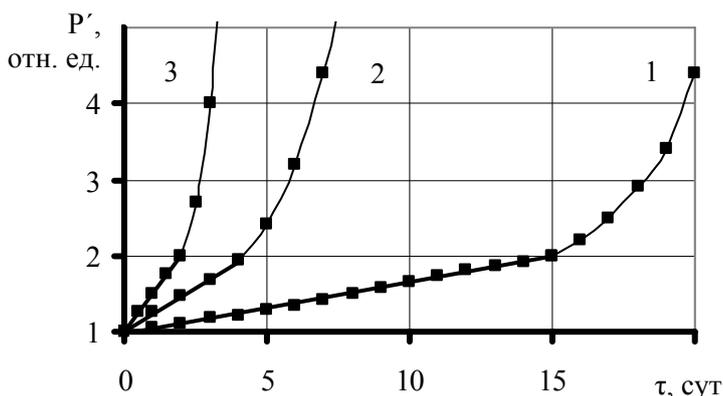


Рис. 3. Зависимости P' образцов ЦБ от времени термостарения (τ) при температуре:

1 – 120°C; 2 – 140°C; 3 – 160°C.

Показано, что, получив 4-5 информативных точек по механическим характеристикам ЦБ, можно экстраполировать P' до времени, соответствующего снижению механической прочности на 50% (до есть до $P' = 2$). Для сравнительной оценки устойчивости образцов ЦБ к термостарению следует рассматривать время достижения указанного критерия ($P' = 2$) при термостарении материалов в идентичных условиях. Данная методика позволяет существенно сократить как время проведения эксперимента, так и количество необходимых образцов.

В шестом разделе третьей главы представлены результаты исследования устойчивости к термостарению образцов ЦБ, модифицированных хитозаном способами I и II. Вследствие того, что в литературе имеются сведения об ухудшении механических характеристик целлюлозной бумаги, проклеенной раствором Ch, при термовоздействии на воздухе ($t = 105^\circ \text{C}$), в идентичных условиях было проведено термостарение ЦБ, модифицированной (1-3) % Ch путем совместного размола полимеров. За время испытаний ($\tau = 7$ суток) снижения механической прочности указанных образцов композита не произошло (в отличие от «проклеенных», которые, согласно литературным данным, потеряли 30 % своей прочности в течение 1 часа). При этом анализ результатов исследований (проведенных во ВНИИКП, г. Москва) спектров оптической плотности (OD) поглощения света образцами ЦБ после термостарения в течение 1 года при $t = 100^\circ \text{C}$ относительно «пустого места» (рис. 4) подтвердил ухудшение свойств проклеенных Ch образцов по сравнению с обычной бумагой. С увеличением процентного содержания раствора хитозана в массе ЦБ оптическая плотность бумаги уменьшалась.

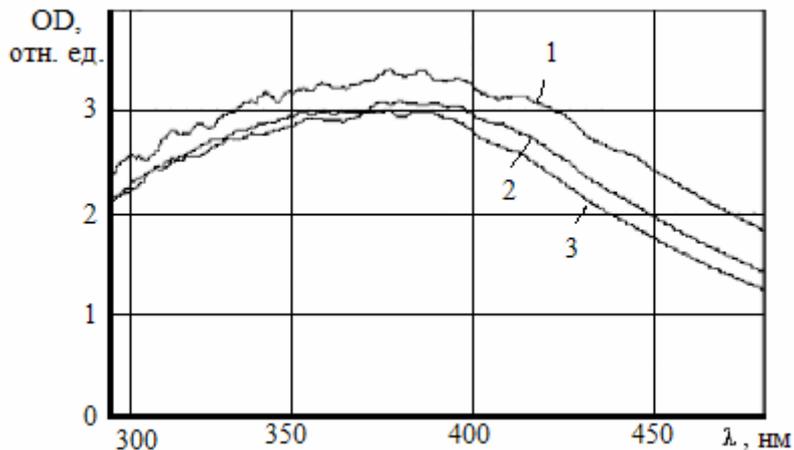


Рис. 4. Зависимости оптической плотности (OD) от длины волны (λ) для образцов бумаги, состаренных в течение 1 года при 100°C :
 1 – ЦБ без добавок;
 2 – ЦБ + 1 % раствора Ch;
 3 – ЦБ + 5 % раствора Ch.

С целью выявления причин низкой устойчивости к термовоздействию целлюлозной бумаги, «проклеенной» хитозаном, по сравнению с ЦБ, модифицированной совместным размолом компонентов, было проведено исследование электрофизических характеристик Ch пленок, полученных отливом из раствора хитозана в водном растворе уксусной кислоты.

Установлено, что по значению кратковременной электрической прочности ($f = 50$ Гц) Ch пленки приближаются к синтетическим полимерным пленкам соответствующих толщин и превосходят ЦБ без добавок и наполнителей в 2-3 раза (рис. 5). В работе также представлены результаты определения температурных зависимостей объемной и поверхностной электрических проводимостей Ch пленок разных толщин, исходя из которых, построены зависимости $\ln \gamma_{v,s} = f(1/T)$ (рис. 6). Величина удельной объемной электрической проводимости (γ_v) Ch пленок увеличивается по мере приближения температуры к 65°C , что можно связать с диссоциацией молекул уксусной кислоты, находящейся в материале, на ионы. Удельная поверхностная электрическая проводимость Ch пленок в процессе нагрева монотонно возрастала, по-видимому, из-за диссоциации уксусной кислоты на ионы и повышения их активности. Тот факт, что значения

энергии активации процессов, имеющих место на поверхности и в объеме полимера (для Ch пленки, толщиной 20 мкм, $\Delta W_s = 0.40$ эВ, $\Delta W_v = 0.39$ эВ; для Ch пленки, толщиной 30 мкм, $\Delta W_s = 0.71$ эВ, $\Delta W_v = 0.76$ эВ), близки, указывает на однотипность процессов. Дальнейшее падение γ_v , вероятно, обусловлено началом постепенного испарения воды, выделяющейся при взаимодействии аминогрупп (NH_2) хитозана с уксусной кислотой с образованием ацетамидных (NHCOCH_3) групп во время прогрева. При этом отмечалось увеличение жесткости материала, образцы коробились, что вносило погрешность в дальнейшие измерения (при температуре выше 80°C). Можно предположить, что резкое снижение механической прочности на разрыв при нагреве образцов ЦБ, проклеенных раствором Ch, на которое указывается в литературе, было вызвано подобным повышением жесткости биополимерного компонента («проклейки»), а также частичной гидролитической кислотной деструкцией целлюлозы.

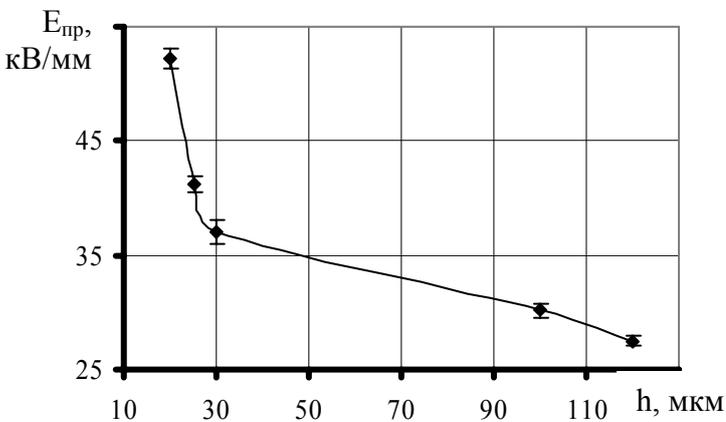


Рис. 5. Зависимость $E_{\text{пр}}$ от толщины Ch пленок.

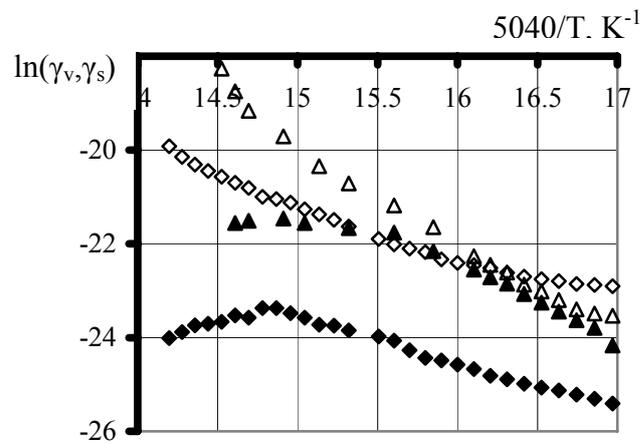


Рис. 6. Зависимости $\ln(\gamma_v, \gamma_s) = f(1/T)$ Ch пленок:

◆ - $\ln(\gamma_v, \text{См/М})$ ($h=20$ мкм); ◇ - $\ln(\gamma_s, \text{См})$ ($h=20$ мкм);
▲ - $\ln(\gamma_v, \text{См/М})$ ($h=30$ мкм); △ - $\ln(\gamma_s, \text{См})$ ($h=30$ мкм).

При определении устойчивости к термовоздействию образцов ЦБ, модифицированной Ch путем совместного размола компонентов, была выбрана воздушная среда и $t = 140^\circ \text{C}$. В качестве критериальной характеристики использовался коэффициент снижения механической прочности на разрыв (рис. 7).

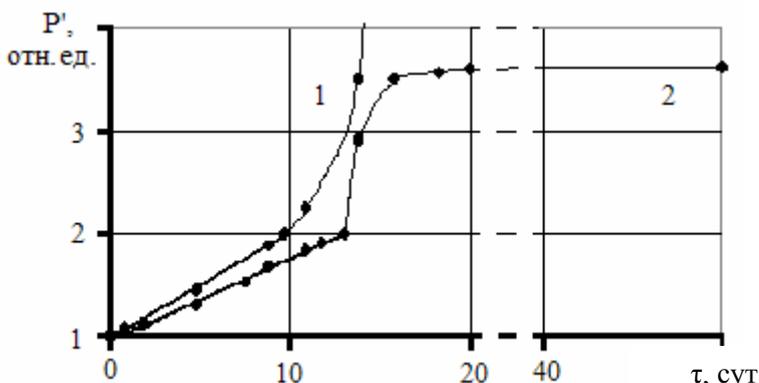


Рис. 7. Зависимости P' от времени термостарения (τ) в воздушной среде образцов ЦБ при $t=140^\circ \text{C}$:

1 – ЦБ без добавок и наполнителей;
2 – ЦБ с (1 – 3) % Ch, модификация путем совместного размола компонентов.

Установлено, что для образцов бумаги, модифицированных Ch указанным способом, устойчивость к термостарению в среднем на 30 % выше, чем для немодифицированной бумаги. В то время как механическая прочность образцов ЦБ (кривая 1) снизилась на 50 % (критерий) за 9.7

суток, механическая прочность композиции Ц + Ch уменьшилась на 50 % только за 13 суток, а при дальнейшем термостарении отмечалась стабилизация характеристики. Данный эффект можно связать с качественными изменениями на молекулярном уровне композита, которые произошли за счет образования более прочных связей между функциональными группами –ОН и –NH₂ целлюлозы и хитозана, соответственно.

Основные выводы и результаты работы.

1. Показано, что введение (1 – 3) % хитозана в целлюлозную основу путем совместного размола природных полимеров позволяет получить электроизоляционную бумагу, не уступающую чисто целлюлозному материалу по тангенсу угла диэлектрических потерь и превосходящую ее по $E_{пр}$ и по σ_p - в среднем на 25 – 30 %.
2. Впервые установлено, что по сорбционной активности по отношению к продуктам деструкции жидких диэлектриков хитозан на 30-70 % превосходит целлюлозу; при этом указанный показатель Ch, полученного из панцирей дальневосточных крабов, в 1.4 раза выше хитозана из креветок.
3. Установлено, что модификация целлюлозной основы хитозаном путем совместного размола компонентов приводит к увеличению сорбционной активности электроизоляционной ЦБ (по сравнению с бумагой, как без наполнителей, так и модифицированной Ch путем «проклейки») по отношению к продуктам ТОД и ТСВ компонентов пропитанной органической изоляции.
4. Впервые получено экспериментальное подтверждение эффективности модификации ЦБ хитозаном путем совместного размола природных полимеров (в отличие от проклейки бумаги раствором Ch) с точки зрения устойчивости композита к термовоздействию: установлено, что указанное структурирование целлюлозной основы позволяет замедлить термостарение материала по сравнению с обычной целлюлозной бумагой в среднем на 30%.
5. Усовершенствована методика ускоренных испытаний нагревостойкости ЦБ, в том числе модифицированной Ch, основанная на определении механических характеристик материала, которая позволяет существенно сократить время проведения эксперимента и количество образцов.
6. Получены сведения о кратковременной электрической прочности, а также объемной и поверхностной электрических проводимостях хитозановых пленок, расширяющие представления о свойствах этого биополимера. Согласно экспериментальным результатам Ch по $E_{пр}$ приближается к синтетическим полимерным пленкам соответствующих толщин и превосходит целлюлозную бумагу в 2-3 раза.
7. Результаты проведенного комплексного исследования позволяют высказать предположение о том, что введение хитозана в ЦБ может способствовать повышению срока службы целлюлозосодержащей пропитанной изоляции в целом, будет полезно для целлюлозно-бумажной промышленности, а полученные в работе сведения о Ch расширят представления о возможности эффективного использования возобновляемого биополимера и композиции целлюлоза-хитозан в других сферах человеческой деятельности.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Журавлев С.П., Морозова А.В. Использование биополимеров для совершенствования свойств электроизоляционных целлюлозных материалов // Научно-технические ведомости СПбГПУ.-2000.-№ 4 (22).- С. 87-90.
2. Влияние биополимеров на электрофизические и механические характеристики целлюлозных диэлектриков / Н.М. Журавлева, С.П. Журавлев, А.В. Морозова // Физика диэлектриков (диэлектрики-2000): Тезисы докл. девятой междунар. конф. Т.2. 17-22 сентября 2000 г.- СПб., 2000.- С.124.
3. Карпова Н.С. Морозова А.В. Ускоренный метод оценки нагревостойкости целлюлозной бумаги на основе определения механической прочности // XXIX Неделя науки СПбГПУ: Материалы межвузовской науч. конф. Ч.1. 27 ноября – 2 декабря 2000 г.- СПб, 2001.- С. 71-72.
4. Морозова А.В., Сажин Б.И. Исследование сорбционной активности хитозана различного происхождения // Фундаментальные исследования в технических университетах: Материалы VI Всероссийской конф. по пробл. науки и высшей школы. 6-7 июня 2002 г.- СПб., 2002.- С. 167-168.
5. Журавлева Н.М, Морозова А.В., Муравьева Т.Н. К вопросу о перспективах применения хитозана в электротехнике // Электрическая изоляция – 2002: Труды третьей международной конф. 18-21 июня 2002 г.- СПб., 2002.- С. 142-143.
6. Морозова А.В. Диэлектрические свойства хитозана // Научно-технические ведомости СПбГПУ.- 2002.-№ 4 (30).- С. 122-125.
7. Морозова А.В. Сорбционная активность диэлектрической целлюлозной бумаги, модифицированной хитозаном // Фундаментальные исследования в технических университетах: Материалы VII Всероссийской конф. по проблемам науки и высш. школы. 20-21 июня 2003 г.- СПб., 2003.- С. 248-249.
8. Электрофизические свойства и нагревостойкость бумаги, модифицированной хитозаном при различном способе его введения / Н.М. Журавлева, А.В. Морозова, Б.И. Сажин и др. // VII международная конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». 15-18 сентября 2003 г. - СПб, п. Репино.- М.: ВНИРО, 2003.- С.332-335.
9. Перспективность электроизоляционной бумаги, модифицированной хитозаном / Н.М. Журавлева, А.В. Морозова, Т.Н. Муравьева // Физика диэлектриков (диэлектрики – 2004): Материалы X международной конф. 23-27 мая 2004 г.- СПб., 2004.- С. 341-343.
10. К вопросу о структурных изменениях целлюлозного диэлектрика в процессе термостарения / Н.Э. Добрынина, Н.М. Журавлева, А.В. Маслякова и др. // XXXIII Неделя науки СПбГПУ: Материалы межвузовской науч.-техн. конф. студ. и асп. 29 ноября - 4 декабря 2004 г.- СПб, 2005.- С. 31-32.
11. Гетерогенная привитая полимеризация анилина на хитозан и физико-химические свойства продукта / Л.А. Нудьга, А.В. Маслякова, Н.М. Журавлева и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2005. Т. 47. № 2. С. 213-219.