

Politechnika Opolska

Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki



Rozprawa doktorska

Ocena możliwości zastosowania fullerenów jako inhibitora procesów starzeniowych w mineralnych olejach elektroizolacyjnych

Autor: mgr inż. Dominik Dobry

Promotor: prof. dr hab. inż. Dariusz Zmarzły

Opole 2013

Autor jest stypendystą projektu Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Składam gorące podziękowania promotorowi pracy,
profesorowi dr hab. inż. Dariuszowi Zmarzłemu, za
opiekę naukową, życzliwość i poświęcony mi czas.*

1.	WPROWADZENIE	5
2.	ZAŁOŻENIA METODYCZNE PRACY	8
2.1	CEL I TEZA PRACY.....	8
2.2	ZAKRES OPRACOWANIA I PRZYJĘTE ZAŁOŻENIA.....	8
3.	WPŁYW PROCESÓW STARZENIOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I ELEKTRYCZNE OLEJU ELEKTROIZOLACYJNEGO.	9
3.1	OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW STARZENIOWYCH.....	9
3.2	MECHANIZM UTLENIANIA NA POZIOMIE MAKROZĄSTECZKOWYM.....	13
3.3	MODELE STARZENIOWE MATERIAŁÓW IZOLACYJNYCH	13
3.4	METODY SYMULACJI PROCESÓW STARZENIOWYCH	14
3.5	CHARAKTERYSTYKA MODELI STARZENIOWYCH	15
3.5.1	<i>Model termiczny</i>	15
3.5.2	<i>Modele symulacyjne określające żywotność materiału izolacyjnego w wyniku oddziaływań elektrycznych</i>	15
3.6	MODELE OPISUJĄCE WIELOCZYNNIKOWE ZJAWISKA PROCESÓW STARZENIOWYCH.....	16
4.	WŁAŚCIWOŚCI FULLERENÓW ORAZ PODSTAWA WYKORZYSTANIA ICH W BADANIACH	18
4.1	CHARAKTERYSTYKA PODSTAWOWYCH ODMIAN ALOTROPOWYCH WĘGLA	18
4.2	HISTORIA ODKRYCIA FULLERENÓW	20
4.3	METODY OTRZYMYWANIA FULLERENÓW	24
4.3.1	<i>Metoda laserowej ablacji</i>	24
4.3.2	<i>Metoda elektrołukowa</i>	25
4.3.3	<i>Metoda płomieniowa</i>	26
4.3.4	<i>Metoda rezystancyjnego odparowywania grafitu – układ Wudla</i>	26
4.3.5	<i>Separacja fullerenów</i>	26
4.4	WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE C ₆₀	29
4.5	FUNKCJONALIZACJA CHEMICZNA FULLERENÓW	33
4.6	WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNE I PODSTAWA ZASTOSOWANIA FULLERENÓW C ₆₀ W BADANIACH	37
5.	METODY I UKŁADY POMIAROWE WYKORZYSTANE W BADANIACH	40
5.1	POMIAR WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH.....	40
5.1.1	<i>Pomiar zawartości wody w oleju – metoda miareczkowania kulometrycznego Karla- Fischera</i>	40
5.1.2	<i>Pomiar wartości liczby kwasowej w oleju – metoda miareczkowania potencjometrycznego</i>	41
5.2	POMIAR WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNYCH.....	43
5.2.1	<i>Pomiar napięcia przebicia dla oleju elektroizolacyjnego</i>	43
5.2.2	<i>Pomiar przenikalności elektrycznej względnej oraz współczynnika strat dielektrycznych</i>	45
5.2.3	<i>Pomiar rezystywności</i>	47
5.2.4	<i>Budowa elektrody pomiarowej</i>	48
5.3	NIEPEWNOŚĆ POMIAROWA.....	48

5.3.1	<i>Oszacowanie niepewności dla podstawowych wartości wykonanych pomiarów</i>	49
6.	PRZYGOTOWANIE PRÓBEK	53
7.	ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH STARZONYCH PRÓBEK OLEJU MINERALNEGO DOMIESZKOWANEGO FULLERENAMI C₆₀	56
7.1	PROCEDURA POMIAROWA ZAWARTOŚCI WODY W OLEJU MINERALNYM	56
7.1.1	<i>Analiza zawartości wody w oleju</i>	57
7.2	PROCEDURA WYZNACZANIA ZAWARTOŚCI LICZBY KWASOWEJ W OLEJU MINERALNYM	64
7.2.1	<i>Analiza zawartości liczby kwasowej w oleju</i>	65
7.3	PODSUMOWANIE	70
8.	ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROIZOLACYJNYCH STARZONYCH PRÓBEK OLEJU MINERALNEGO DOMIESZKOWANEGO FULLERENAMI C₆₀	71
8.1	PROCEDURA POMIAROWA NAPIĘCIA PRZEBICIA W OLEJU MINERALNYM	71
8.1.1	<i>Badanie wartości napięcia przebicia dla starzonego oleju mineralnego domieszkowanego fullerenami C₆₀</i>	72
8.2	PROCEDURA POMIAROWA WYZNACZANIA WARTOŚCI PRZENIKALNOŚCI ELEKTRYCZNEJ WZGLĘDNEJ ORAZ WSPÓŁCZYNNIKA STRATNOŚCI DIELEKTRYCZNEJ TGΔ	79
8.2.1	<i>Pomiar współczynnika stratności dielektrycznej tgδ</i>	80
8.2.2	<i>Pomiar wartości przenikalności względnej</i>	87
8.3	BADANIE REZYSTYWNOŚCI	89
8.4	PODSUMOWANIE	93
9.	WNIOSKI	94
10.	PROBLEMY OTWARTE	95
11.	BIBLIOGRAFIA	96

1. Wprowadzenie

Transformatory elektroenergetyczne są ważnym i jednym z najbardziej kosztownych urządzeń wykorzystywanych w przesyłce i dystrybucji energii elektrycznej. Diagnostyka ich stanu technicznego oraz rozwój techniczny wciąż pozostaje tematem wielu badań naukowo-badawczych prowadzonych już od dziesiątek lat. Rangę tych zagadnień podkreśla fakt kluczowej pozycji omawianych problemów w polityce zarządzania infrastrukturą krajowego systemu energetycznego.

Niestety mimo znacznego postępu w dziedzinie projektowania urządzeń energetycznych, nadal ich najsłabszym elementem pozostaje zabezpieczenie dielektryczne. Większość przypadków awarii transformatorów, możemy przypisać niesprawnej izolacji [16, 17]. Koszty takich awarii odbijają się na wielu aspektach, nie tylko ekonomicznych.

Ze względu na tego rodzaju zagrożenia konieczne jest prowadzenie badań, które prowadzą do poprawy właściwości parametrów cieczy izolacyjnych, hamując procesy starzeniowe zachodzące w olejach mineralnych.

Oleje mineralne są kluczowym izolatorem wykorzystywanym w transformatorach przemysłowych jako ciecze do chłodzenia. Oleje elektroizolacyjne ulegają procesom utleniania, wskutek czego tracą właściwości eksploatacyjne poprzez utratę właściwości fizykochemicznych i elektrycznych. A to z kolei może prowadzić do awarii transformatora.

Jednym ze sposobów zapobiegania reakcji utleniania jest włączenie inhibitora utleniania, który pozwoli na wyeliminowanie bądź znaczne opóźnienie niepożądanych skutków procesu starzenia cieczy izolacyjnej. Obecność inhibitorów w oleju zwiększa jego żywotność w odniesieniu do degradacji oksydacyjnej spowodowanej obecnością tlenu [103]. Zastosowanie skutecznych inhibitorów pozwala na ochronę przez niepożądanymi skutkami procesów utleniania.

Dotychczasowe inhibitory opierają się na materiałach fenolowych, w szczególności są stosowane inhibitory 2,6-di-tertiary-butylphenol (DBP) i 2,6-di-tertiary-butyl-4-methylphenol oraz 2,6-di-tertiary-butyl-para-cresol (DBPC) [84] szczegółowo opisane w normie ASTM D2668 (Electrical Insulating Material Standards). Najszerszej przebadanym dodatkiem do olejów izolacyjnych, stosowanym w celu redukcji zjawiska elektryzacji oraz jako pasywator miedzi, jest 1,2,3-benzotriazol (BTA) [84]. Przez jakiś czas, BTA stosowane

było jako inhibitor zjawiska elektryzacji w Japonii oraz Australii [18]. Pojawiały się jednak sygnały o szybkim starzeniu się tego dodatku oraz jego negatywnym wpływie na wytrzymałość elektryczną oleju.

Szeroko prowadzone badania w dalszym ciągu nie dają skutecznego sposobu na ograniczenie skutków procesów starzeniowych. Niejednoznaczne rezultaty badań oraz szybka degradacja istniejących środków inhibitujących procesy starzeniowe są przyczyną braku powszechnie zaadoptowanych rozwiązań problemów utleniania występujących w cieczach izolacyjnych.

Celem niniejszej pracy było przebadanie wpływu, zaproponowanego przez autora, alternatywnego inhibitora procesów starzeniowych – fullerenu C_{60} , dla oleju izolacyjnego typu transformatorowego.

W pracy przedstawiono analizę wpływu C_{60} na własności parametrów fizykochemicznych dla zawartości wody i liczby kwasowej oraz właściwości elektrycznych dla napięcia przebicia, współczynnika stratności dielektrycznej, przenikalności elektrycznej względnej i rezystywności badanego oleju. Kluczowym zadaniem było określenie negatywnych i pozytywnych skutków implementacji fullerenów na istotne parametry oleju oraz możliwości zastosowania C_{60} jako skutecznego inhibitora.

Rozdział 2 przedstawia tezę i plan pracy.

Rozdział 3 składa się z wprowadzenia w fizykochemiczne podstawy zjawiska procesów starzeniowych, opisu ich wpływu na podstawowe parametry oleju oraz omówienia powszechnie stosowanych modeli starzeniowych.

Rozdział 4 zawiera przegląd fizycznych oraz chemicznych właściwości fullerenów. W rozdziale opisano również odmiany alotropowe węgla, ich metody produkcji oraz obecne zastosowanie jako dielektryków.

Rozdział 5 przedstawia układy pomiarowe wykorzystane w badaniach oraz zastosowaną metodologię badań dla każdego z pomiarów. Opisana została ogólna konstrukcja przyrządów pomiarowych oraz określono niepewność pomiarową dla poszczególnych układów.

Rozdział 6 przedstawia właściwości zastosowanego podczas badań oleju jak również sposób przygotowania próbek pomiarowych.

Rozdział 7 zawiera wyniki przeprowadzonych pomiarów właściwości fizykochemicznych badanych próbek oleju. Szczegółowo opisano procedurę pomiarową. Przedstawiono wpływ stężenia fullerenów na zawartość wody oraz wartość liczby kwasowej dla różnych czasów starzenia oleju elektroizolacyjnego. Zaprezentowano pełną analizę otrzymanych wyników z uwzględnieniem ich negatywnego i pozytywnego wpływu na olej.

Rozdział 8 zawiera wyniki przeprowadzonych pomiarów właściwości elektrycznych oleju czystego oraz domieszkowanego różnymi stężeniami fullerenów C₆₀. Szczegółowo opisano procedurę pomiarową. Przedstawiono zależności poszczególnych parametrów od wartości stężeń C₆₀ oraz czasów starzenia próbek. W rozdziale zawarto wyniki pomiarów napięcia przebicia, tangensa kąta stratności, przenikalności elektrycznej oraz rezystywności wszystkich próbek oleju.

Rozdział 9 stanowi podsumowanie otrzymanych wyników oraz wnioski.

Rozdział 10 wskazuje na otwarte problemy związane z uzyskanymi wynikami oraz możliwe przyszłe kierunki badań.

2. Założenia metodyczne pracy

2.1 Cel i teza pracy

Celem pracy jest ocena możliwości zastosowania fullerenów C₆₀ jako inhibitora procesów starzeniowych w mineralnych olejach elektroizolacyjnych.

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły autorowi na postawienie następującej tezy pracy:

Możliwe jest opóźnienie wybranych procesów starzeniowych w elektroizolacyjnych olejach mineralnych poprzez domieszkowanie ich fullerenami C₆₀.

Wykazanie prawdziwości przyjętej tezy przeprowadzono na podstawie analizy teoretycznej oraz badań eksperymentalnych.

2.2 Zakres opracowania i przyjęte założenia

Plan pracy obejmował m.in.:

1. Studia literaturowe w kierunku fizykochemicznych podstaw procesów starzeniowych, jego modeli, stosowanych układów pomiarowych oraz chemii i fizyki fullerenów.
2. Przygotowanie układów do pomiaru zawartości wody, wyznaczenia liczby kwasowej, napięcia przebicia, tangensa kąta stratności, przenikalności elektrycznej oraz rezystywności.
3. Opracowanie oprogramowania w środowisku Matlab do automatycznej kontroli procesu pomiaru badanych parametrów, akwizycji danych oraz ich analizy.
4. Przygotowanie 162 próbek mineralnego oleju elektroizolacyjnego o różnych stężeniach fullerenów C₆₀ oraz różnym czasie starzenia poszczególnych próbek.
5. Pomiary zawartości wody, wyznaczenie liczby kwasowej, napięcia przebicia, tangensa kąta stratności, przenikalności elektrycznej oraz rezystywności wszystkich próbek.
6. Analizę danych, opracowanie wyników i sformułowanie wniosków końcowych.

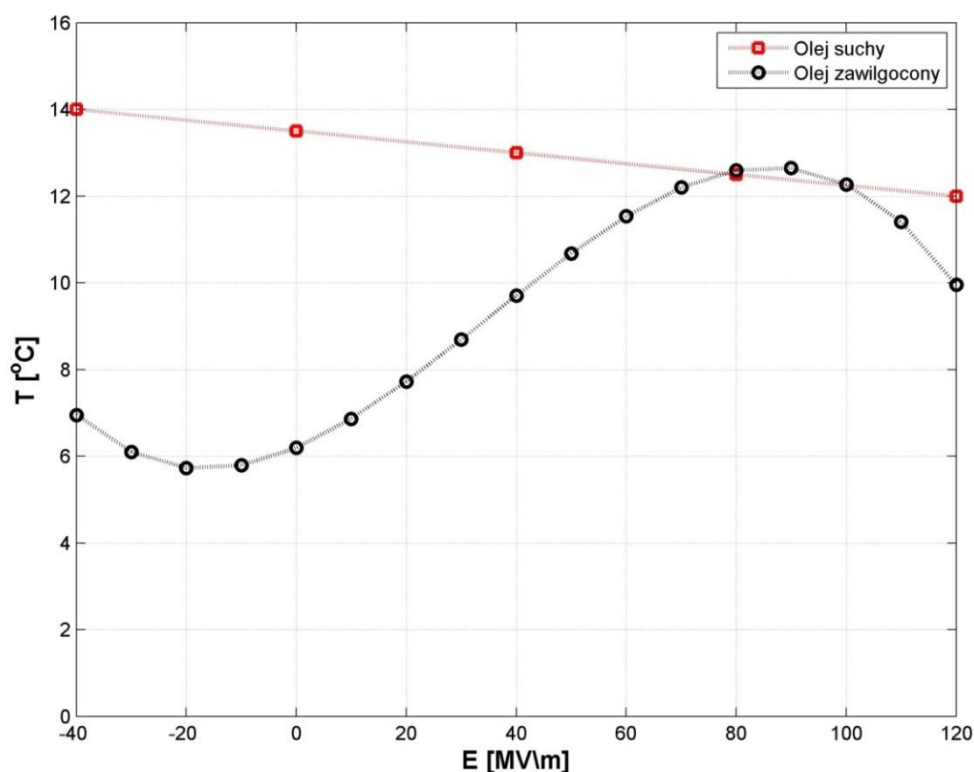
3. Wpływ procesów starzeniowych na właściwości fizykochemiczne i elektryczne oleju elektroizolacyjnego.

3.1 Ogólna charakterystyka procesów starzeniowych

Mineralne olej elektroizolacyjne posiadając budowę złożonych węglowodorów są narażone na wiele czynników pogarszających ich właściwości fizykochemiczne i elektroizolacyjne. Zmiany zachodzące w olejach pod wpływem tych czynników nazywamy starzeniowymi. Do głównych składników sprzyjających procesom starzenia zaliczamy: podwyższoną temperaturę pracy, tlen pochłaniany przez olej, obecność wody, działanie pola elektrycznego oraz katalizujące działanie metali. Dominującą rolę w procesie starzenia oleju odgrywa rozpuszczony w nim tlen oraz pomocniczo temperatura i wilgoć [43].

Początkowe zmiany fizykochemiczne wywołane procesem starzenia sygnalizowane są wydzielaniem kwasów organicznych (octowego, mrówkowego, masłowego, izowalerianowego) [92, 137]. Ten etap starzenia sygnalizowany jest również powstawaniem alkoholi, fenoli oraz prostych estrów. Wszystkie związki powstałe w początkowym procesie starzenia ulegają rozpuszczeniu w oleju. W kolejnym etapie starzenia, w wyniku głębokiego utleniania, wytrącają się nierozpuszczalne w oleju osady. Zaliczamy do nich smoły asfaltu i mydła [92]. Powstałe produkty posiadają odczyn silnie kwaśny, powodując znaczne obniżenie wytrzymałości elektrycznej oleju, ponadto powstałe osady przyjmują postać szlamu powodując ograniczenie przepływu oleju, obniżając jego zdolność odprowadzania ciepła [92].

Kolejnym czynnikiem mającym znaczący wpływ na intensywność procesów starzeniowych jest temperatura. Najwyższa dopuszczalna temperatura oleju przy pracy ciągłej transformatora nie powinna przekraczać 95°C. Powyżej tej temperatury proces starzenia oleju ulega znacznemu przyspieszeniu. Wzrost temperatury o 10°C, skutkuje przyspieszeniem starzenia oleju od 1,5 do 2,3 razy [158], co w skrajnych przypadkach skraca jego czas eksploatacji nawet o połowę. Na rysunku 3.1 przedstawiono wpływ temperatury na wytrzymałość elektryczną mineralnego oleju izolacyjnego.



Rys.

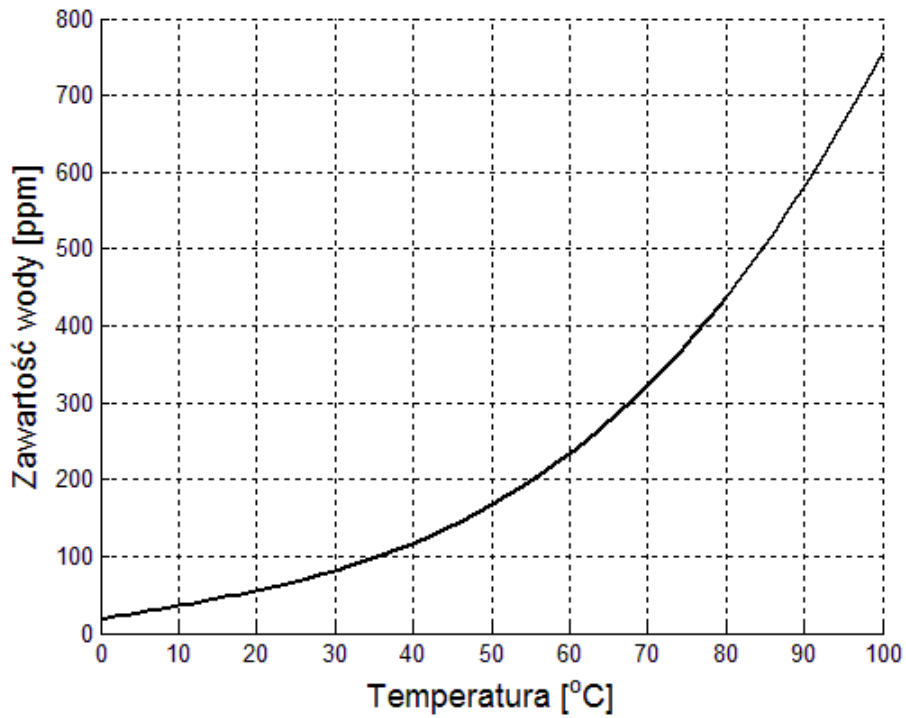
3.1 Wpływ temperatury na wytrzymałość elektryczną oleju [92]

Wyniki badań dotyczące procesów starzenia w olejach mineralnych wykazały niezwykle istotny wpływ pola elektrycznego jako czynnika znacznie intensyfikującego procesy starzeniowe [13]. Już dla wartości natężenia pola rzędu 10kV/cm, obserwuje się zmiany jakościowe w oleju, objawiające się wydzielaniem wody oraz szlamu, powodując jego osadzanie w miejscach zwiększonego natężenia pola elektrycznego. Natężenie pola elektrycznego rzędu 10⁴kV/cm prowadzi do zasadniczych zmian w zachodzących reakcjach. W produktach rozkładu zaczynają wydzielać się gazy takie jak wodór, metan oraz cząstki o wysokim stopniu polimeryzacji. Dodatkowo wyładowania niepełne, zjonizowany tlen oraz inne produkty rozkładu powodują intensyfikację procesów starzeniowych. W początkowej fazie wydzielane gazy rozpuszczają się w oleju, jednak po przekroczeniu stanu nasycenia powstają pęcherzyki, w których mogą powstawać wyładowania niepełne. W granicznych przypadkach oddziaływanie łuku oraz miejscowych przegrzań wysokotemperaturowych, prowadzi do reakcji rozkładu związków węglowodorowych. Co w konsekwencji wywołuje wydzielanie się bardzo dużej ilości gazów (wodór, acetylen, metan, etan), węglowodorów ciekłych o niskiej temperaturze zapłonu, a także węglowodorów stałych tworzących osady. Maksymalną rozpuszczalność gazu w oleju podano w Tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Maksymalna rozpuszczalność gazu w oleju w temp. $T = 25^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu $P = 1013 \text{ hPa}$
[137]

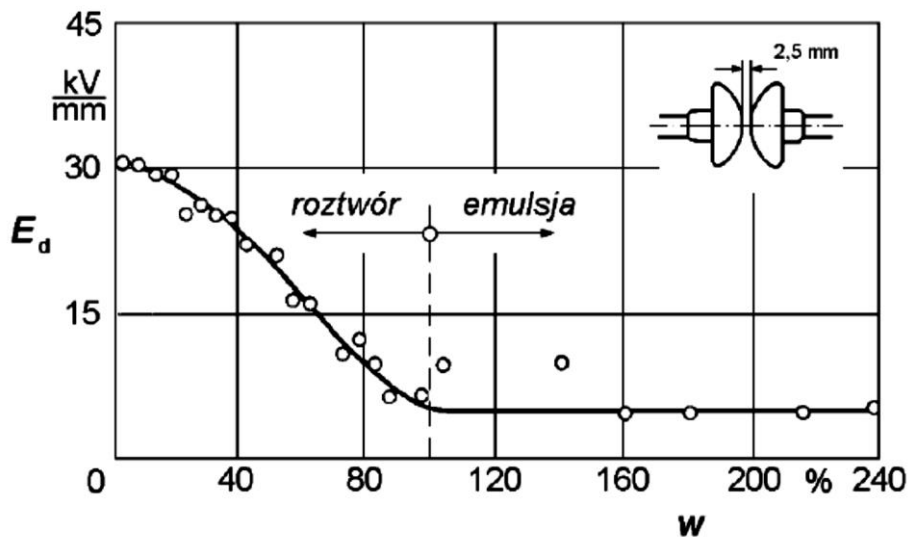
Gaz	Objętość [%]	Gaz	Objętość [%]
Wodór (H_2)	7,0	Metan (CH_4)	30
Tlen (O_2)	16,0	Acetylen (C_2H_2)	400
Azot (N_2)	8,6	Etylen (C_2H_4)	280
Powietrze	9,4	Etan (C_2H_6)	280
Tlenek węgla (CO)	9,0	Propylen (C_3H_6)	1200
Dwutlenek węgla (CO_2)	120,0	Propan (C_3H_8)	1900

Zachodzące zmiany starzeniowe w oleju znaczenie pogarszają właściwości elektroizolacyjne oleju mineralnego. Szczególnie destrukcyjny wpływ na elektryczne parametry oleju ma zwiększające się zawilgocenie. Woda zawarta w oleju zazwyczaj występuje w postaci nierozpuszczonej, jednak w niektórych przypadkach dochodzi do wiązania wody z cząsteczkami oleju [57]. Pomimo iż olej w swojej budowie jest silnie hydrofobowy, duży wpływ na rozpuszczalność wody w oleju wywiera wzrost temperatury. W szczególności jest to zauważalne w olejach przepracowanych. Na rysunku 3.2 pokazana jest rozpuszczalność wody w oleju względem temperatury, zgodnie z danymi przedstawionymi przez Griffina [58]. Jak widać olej ma większą wchłanianalność wody (głównie pochodzącej z izolacji papierowej), gdy jego temperatura rośnie [42]. Po przekroczeniu wartości odpowiadającej nasyceniu oleju, wydziela się woda w postaci niepowiązanej z cząsteczkami oleju tzw. „freewater”.



Rys. 3.2 Rozpuszczalność wody w oleju w funkcji temperatury [58].

Wzrost zawilgocenia ma bezpośredni wpływ na pogorszenie parametrów oleju. Szczególnie drastyczny spadek obserwujemy w przypadku wytrzymałości elektrycznej (Rys. 3.3). Pozostałe parametry również ulegają pogorszeniu, co obrazuje wzrost współczynnika stratności [137, 158], czy spadek rezystywności nawet do poziomu $10^8 \Omega m$ [92, 137, 158].



Rys. 3.3 Zależność mechanizmu przebicia olej w funkcji wilgotności względnej [158].

3.2 Mechanizm utleniania na poziomie makrocząsteczkowym

Proces utleniania oleju mineralnego jest głównym mechanizmem odpowiedzialnym za tempo zmian starzeniowych. Bezpośrednio wpływa na właściwości fizykochemiczne oleju poprzez formowanie się związków polarnych, a w szczególności zwiększenie liczby kwasowej. Czynniki te w znaczny sposób pogarszają właściwości dielektryczne i wpływają na degradację oleju mineralnego pracującego w transformatorach energetycznych [34, 159].

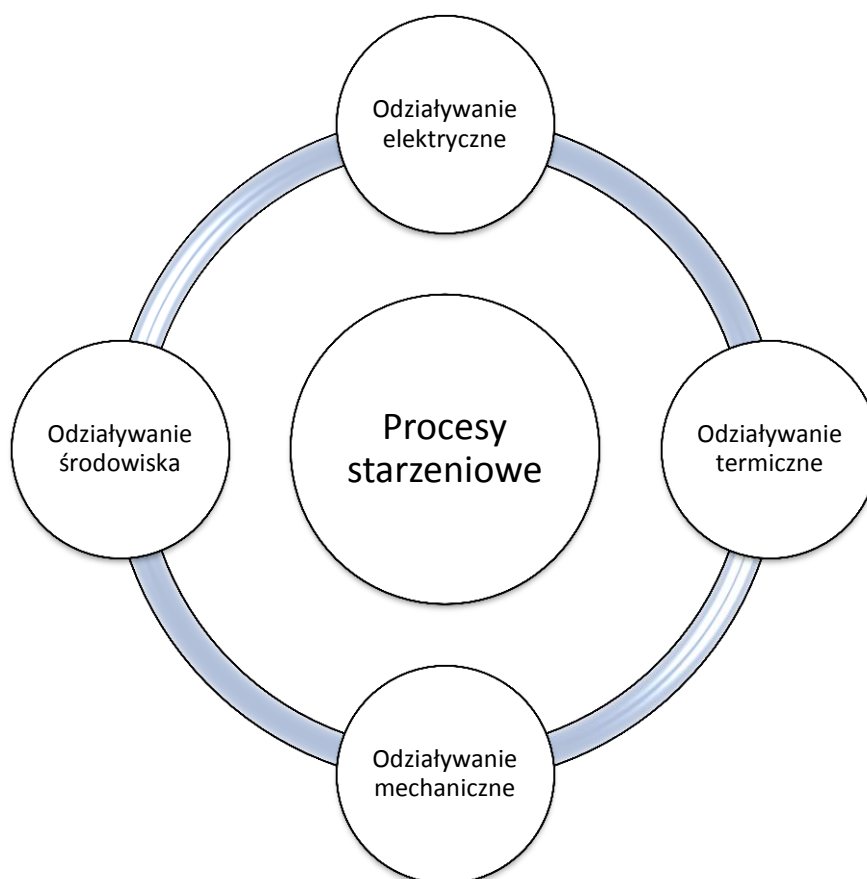
Chcąc zrozumieć syntezę mechanizmu procesu utleniania musimy zagłębić się do poziomu makrocząsteczek gdyż jest to bardzo skomplikowany proces [86, 110]. Głównym czynnikiem wpływającym na proces utleniania jest reakcja tlenu z wodorotlenkami (inicjując reakcje wolnorodnikowe), w wyniku, której powstają wodoronadtlenki (zgodnie z reakcją $RH + O_2 \rightarrow ROOH$, gdzie „R” reprezentuje grupę węglowodorową) [127]. Powstałe wodoronadtlenki nie są stabilne i podlegają dekompozycji na ketony (RCOR) i wodę (H_2O). Ketony w wyniku dalszych procesów utleniania przechodzą w postaci kwasu karboksylowego lub podlegają rozszczepieniu do postaci aldehydów (RCOH). Obecność grup hydroksylowych (OH) powodują powstawanie alkoholi (ROH) i fenoli. Większość produktów powstałych w procesie utleniania ma negatywny wpływ na elektryczne właściwości oleju mineralnego. Kwasy karboksylowe powstałe w procesie utlenienia zostają rozpuszczone w oleju lub podlegają odparowaniu. Rozpuszczony kwas powoduje uszkodzenie celulozy i miedzianych uzwojeń, natomiast jego opary powodują korozję kadzi transformatora. W rezultacie opisane zjawisko utleniania oleju mineralnego przyczynia się do degradacji właściwości oleju [112].

3.3 Modele starzeniowe materiałów izolacyjnych

Głównym celem badań związanych z określaniem modeli starzeniowych materiałów elektroizolacyjnych jest znalezienie relacji pomiędzy tempem procesów starzenia, a czynnikami oddziałującymi na badany proces. W kolejnych etapach następuje budowa modelu oraz jego weryfikacja. Wszystkie obecne badania przeprowadzane w celu weryfikacji modeli są przeprowadzane w symulowanych warunkach (związanych z celowym przyspieszeniem procesów starzeniowych), gdyż w rzeczywistości procesy te są zbyt długotrwałe i stanowią poważne ograniczenie czasowe. Dlatego symulacja procesów starzeniowych jest ogólnie przyjętym sposobem na szacowanie degradacji i żywotności materiałów elektroizolacyjnych.

3.4 Metody symulacji procesów starzeniowych

Istnieje wiele sposobów pozwalających na przyspieszenie procesów starzeniowych zachodzących w materiałach elektroizolacyjnych. Do najbardziej skutecznych zalicza się jednoczesne oddziaływanie cieplne i elektryczne, wartościami przekraczającymi nominalne warunki pracy urządzeń elektroenergetycznych. Jednakże przy rozpatrywaniu metod związanych z symulacją starzeniową bardzo ważnym aspektem jest poznanie wpływu i wzajemnych korelacji wszystkich czynników wpływających na proces degradacji starzeniowej. Poniższy rysunek 3.4 przedstawia wzajemne powiązania reakcji wpływających na rozwój procesów starzeniowych.



Rys. 3.4 Wzajemne interakcje czynników wpływających na rozwój procesów starzeniowych [34]

Pomimo iż większość badań wykonywanych jest przy użyciu tylko jednego czynnika oddziaływującego na przyspieszenie procesów starzeniowych, wykazano, iż może to mieć wpływ na błędną interpretację wyników w porównaniu do realnych warunków, gdzie oddziałują wszystkie czynniki związane ze zmianami starzeniowymi [27, 51]. Dlatego z praktycznego punktu widzenia stosowanie tylko jednego czynnika może powodować błędną

interpretację w stosunku do danych rzeczywistych. Ze względu na powyższy fakt, większość przeprowadzanych badań wymagających symulacji procesów starzeniowych koncentruje się na bodźcach wywierających największy wpływ, tj. symulację elektryczną i cieplną. Szczegółowe omówienie metod wpływających na tempo procesów starzeniowych poprzez symulację napięcia oraz oddziaływanie termiczne znajdziemy w pracach [13, 117, 140, 153].

3.5 Charakterystyka modeli starzeniowych

3.5.1 Model termiczny

Oddziaływanie temperaturowe jest głównym czynnikiem wpływającym na tempo starzenia olejów elektroizolacyjnych. W roku 1947, Dakin zaproponował nową metodę badań tempa rozwoju zjawisk starzeniowych w oparciu o dotychczasowe równania Arrheniusa. Zależność przedstawiona przez Dakina opisuje ściśle powiązanie pomiędzy tempem rozwoju reakcji chemicznych a temperaturą oddziaływania. Zaproponowane równanie do dnia dzisiejszego jest podstawową zależnością ukazującą eskalację zachodzących zjawisk starzeniowych w wyniku oddziaływania termicznego [23]. Równanie reakcji Dakina [36]:

$$L = A \exp \frac{B}{T} \quad (3.1)$$

gdzie: L – długość życia,

T – temperatura,

A, B – stałe związane z energią aktywacji reakcji.

3.5.2 Modele symulacyjne określające żywotność materiału izolacyjnego w wyniku oddziaływań elektrycznych

Oddziaływanie elektryczne, obok termicznego jest głównym czynnikiem wpływającym na degradację własności elektroizolacyjnych olejów mineralnych. Do najbardziej znanych oraz powszechnie akceptowanych modeli opisujących wpływ oddziaływań nietermicznych na proces starzeniowy materiałów izolacyjnych, należy model (3.2) oraz (3.4) zaprezentowany przez Peka w 1929 roku [119].

$$L = kE^{-n} \quad (3.2)$$

$$\log L = \log k - n \log E \quad (3.3)$$

oraz

$$L = a \exp(-bE) \quad (3.4)$$

$$\log L = \log k - n \log E \quad (3.5)$$

gdzie: L – długość życia,

E – natężenie pola elektrycznego,

a, b, k, n – stałe wyznaczone eksperymentalnie.

Powyższe modele (3.2), (3.4) są modelami empirycznymi, które opisują procesy starzeniowe w każdym dielektryku podanym oddziaływaniu pola elektrycznego, oraz nie są zależne od jego struktury. Zasadność wykorzystania modelu jest potwierdzona jego skutecznością w stosunku do danych eksperymentalnych.

3.6 Modele opisujące wieloczynnikowe zjawiska procesów starzeniowych

W ostatnich latach modele starzeniowe uwzględniające wieloczynnikowe zjawiska znajdują coraz szersze zastosowanie w badaniach starzenia się izolacji dielektrycznej. W głównej mierze są to modele ukierunkowane na dwa podstawowe czynniki przyspieszające procesy starzeniowe, jakim są oddziaływania termiczne oraz elektryczne działające symultanicznie. Do podstawowych modeli opisujących zjawisko starzenia wieloczynnikowego zaliczamy modele:

- Simona [135, 136],
- Ramuna [72, 126],
- Fallou [48, 72],
- Montanari [114],
- Crine [30, 31].

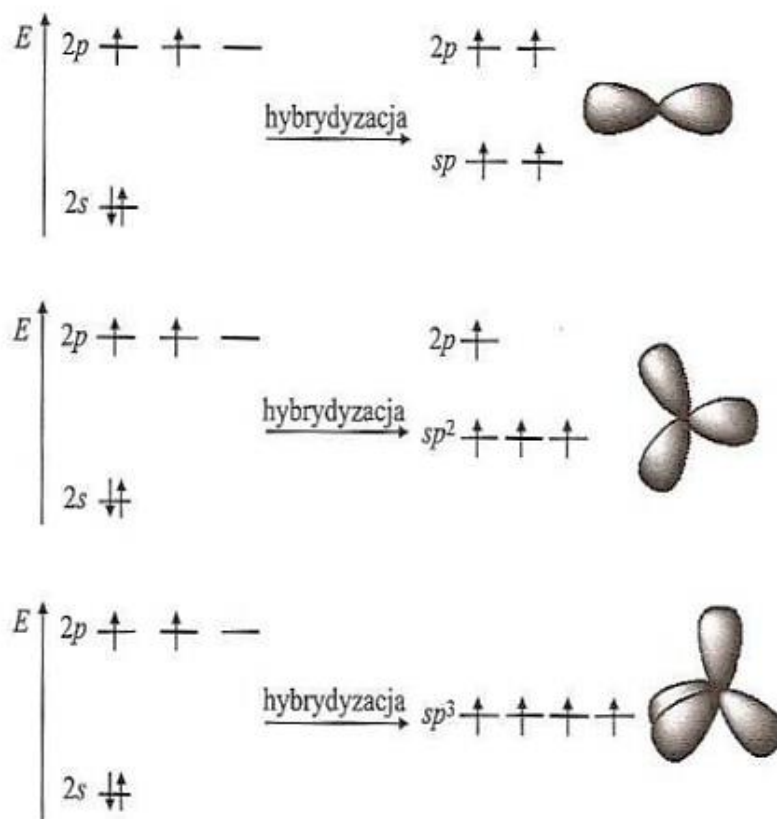
Procesy starzeniowe zachodzące w materiałach elektroizolacyjnych są nieustannym tematem wielu badań. Wiedza na temat ich symulacji oraz etymologia ich powstawania pozwala na prowadzenie badań laboratoryjnych mających na celu poszukiwanie nowych

rozwiązań pozwalających na ograniczenie skutków procesów starzeniowych bądź ich opóźnienie. Niniejsza praca przedstawia jedno z takich zagadnień, obrazując wykorzystanie nowych materiałów jako inhibitora procesów starzeniowych w olejach mineralnych.

4. Właściwości fullerenów oraz podstawa wykorzystania ich w badaniach

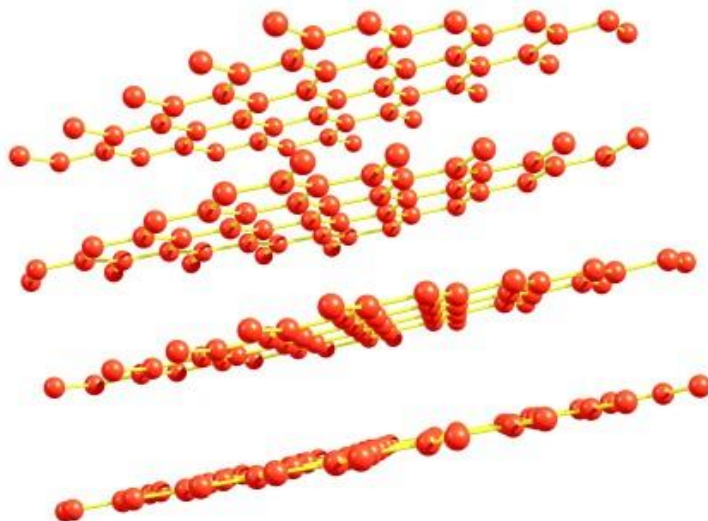
4.1 Charakterystyka podstawowych odmian alotropowych węgla

Do roku 1985 panowało przeświadczenie, iż węgiel występuje w dwóch odmianach alotropowych różniących się strukturą krystaliczną, jako diament i grafit. Możliwość występowania w różnych postaciach alotropowych węgla związana jest z jego umiejętnością do konfiguracji wzajemnych wiązań między cząsteczkami węgla. W atomie węgla możliwe są trzy sposoby hybrydyzacji czterech orbitali atomowych. Zhybrydyzowane orbitale są równocenne energetycznie. Rodzaj hybrydyzacji wpływa na geometrie cząsteczki. W przypadku hybrydyzacji sp cząsteczki są liniowe, hybrydyzacja sp^2 cechuje się płaskim, trygonalnym kształtem, natomiast cząsteczki o hybrydyzacji sp^3 mają strukturę tetraedyczną (Rys. 4.1).



Rys. 4.1 Hybrydyzacja orbitali atomu węgla sp , sp^2 i sp^3 .

Słowo grafit pochodzi z języka greckiego „grafen” oznacza w dosłownym tłumaczeniu „zdolny do pisania”. Grafit był stosowany już od zarania dziejów. Jako ciekawostkę można podać, że pierwszy ołówek był wyprodukowany już w XVI wieku [121]. Grafit jest najtrwalszą termodynamicznie odmianą alotropową węgla. Struktura składa się z układu wielu równoległych płaszczyzn grafenowych przedstawionych na rysunku 4.2.



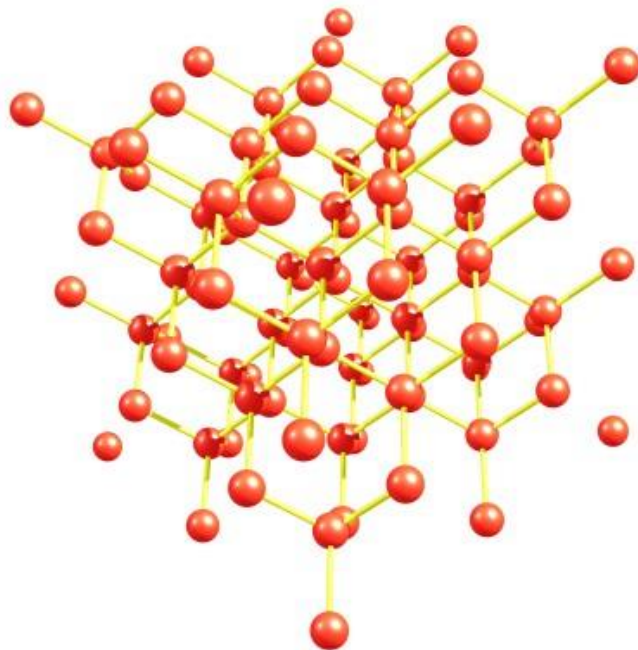
Rys. 4.2 Struktura krystaliczna grafitu.

W obrębie jednej płaszczyzny każdy atom węgla połączony jest z trzema sąsiednimi atomami, tworząc heksagonalną dwuwymiarową płaszczyznę grafenową. W graficie występuje hybrydyzacja sp^2 . Właściwości fizyczne grafitu są ściśle powiązane z jego budową krystaliczną. Jego warstwowa budowa powoduje silną anizotropowość szczególnie widoczną we właściwościach elektrycznych i termicznych [37, 107].

Kolejną odmianą alotropową węgla jest diament. Występuje w naturalnej postaci, tworząc bezbarwne, silnie załamujące światło kryształy, które charakteryzują się bardzo dużą twardością [107]. Posiada właściwości izolatora elektrycznego o szerokości przerwy energetycznej 5,47eV [132]. Jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, charakteryzują go dobre właściwości optyczne – przepuszcza promieniowania od podczerwieni do nadfioletu [98]. Wszystkie te właściwości czynią go bardzo pożądanym i drogim surowcem.

Parametry sieci krystalicznej diamentu są powiązane z hybrydyzacją sp^3 atomów węgla. W kryształce diamentu (Rys 4.3) każdy atom węgla jest związany z czterema równoodległymi sąsiadami i takie wiązania rozciągają się na cały kryształ. Duża wartość energii wiązania C-C w diamencie ($348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) decyduje o dużej twardości tego materiału.

Diament ulega spalaniu w temperaturze wyższej od 1100K. Jest odporny na działanie stężonych zasad i nieutleniających kwasów.



Rys. 4.3 Struktura krystaliczna diamentu.

Diament dzięki swoim unikatowym właściwościom stał się bardzo pożądanym i droгим materiałem wykorzystywanym w wielu dziedzinach gospodarki. Stosuje się go na ogół jako warstwy ochronne do wyrobu różnego rodzaju materiałów narzędziowych: noży tokarskich, świdrów wiertniczych, noży do cięcia szkła. Dodatkowo jego unikatowe właściwości optyczne czynią go jednym z najbardziej poświadanych materiałów w branży jubilerskiej.

4.2 Historia odkrycia fullerenów

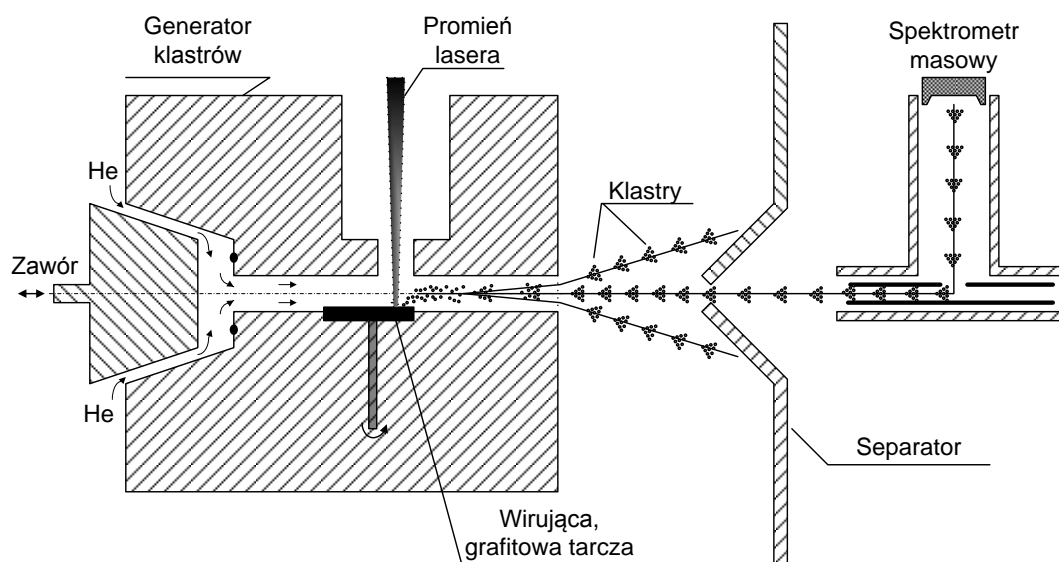
Odkrycie fullerenów wiązało się z pewną przypadkowością, jaka często towarzyszy największym odkryciom naukowym. W 1931 roku Wichler stwierdził, iż „wszelkie badania zaczynają się od zaskoczenia i wówczas ktoś zniennacka wpada na pomysł”. Trudno o bardziej trafne spostrzeżenie dla przypadku ujawnienia występowania nowej odmiany alotropowej węgla. Dokonane w 1985 roku odkrycie fullerenów jeszcze bardziej potwierdziło szczególne miejsce, jakie zajmuje węgiel wśród wszystkich pierwiastków chemicznych.

Pierwsze teoretyczne prace naukowe wskazujące na istnienie zamkniętych struktur składających się wyłącznie z cząstek węgla pochodzą z lat 60-tych XX wieku. W 1966 roku w czasopiśmie *Science* swoją pracę opublikował Jones D.E.H. (pseudonim Dedalus), łącząc obiekty przestrzenne z węglem, sugerując możliwość występowania dużych „balonów grafitowych” [88]. W swojej pracy napisał wówczas „Istnieje intrygująca nieciągłość pomiędzy gęstością gazów a gęstością fazy ciekłej i stałej. Wypełnić tę lukę mogły cząstki zamknięte sferycznie, utworzone z zaginających się płaszczyzn polimerowych bądź grafitowych, które tworzą heksagonalną sieć atomów węgla”. Tym samym Jones przewidział istnienie nie tylko pustych fullerenów, ale i struktur endohedralnych. Kilkanaście lat później wydał książkę gdzie trafnie przewidział, że defektami strukturalnymi, umożliwiającymi zakrzywienia heksagonalnych płaszczyzn grafenowych, są pierścienie pentagonalne [89]. Niecałe cztery lata później w 1970 roku Eiji Osawa proponuje model nowej cząsteczki C_{60} [116], niestety praca jest napisana w języku japońskim, co znacząco ograniczyło jej popularność. Niedługo po nich Rosjanie Bochvari i Galpern [20] przedstawiają w rosyjskim czasopiśmie rozważanie teoretyczne dotyczące C_{60} na podstawie algorytmu Hückla. W swojej pracy określili nawet teoretyczne właściwości takiej cząsteczki jednak ich praca została opublikowana w języku rosyjskim, co ponownie przyczyniło się do małego zasięgu publikacji.

Od dawna wiadomo było, że węgiel wykazuje szczególną zdolność tworzenia klastrów w fazie gazowej. Jednak to dopiero w 1985 roku Robert Curl, Richard Smalley oraz Harold Kroto zaobserwowali empiryczne istnienie cząsteczki C_{60} [100]. Odkrycie miało dość przypadkowy charakter, gdyż podczas wspólnych badań ich nadrzędnym celem było zasymulowanie warunków panujących w atmosferach gwiazd tzw. czerwonych gigantów. W warunkach laboratoryjnych poprzez symulację atmosfery gwiazd węglowych, chcieli obserwować formowanie się różnych form cząsteczek zawierających węgiel. Badania prowadzone były przy pomocy laserowego naddźwiękowego generatora klastrów, przedstawionego na rysunku 4.4.

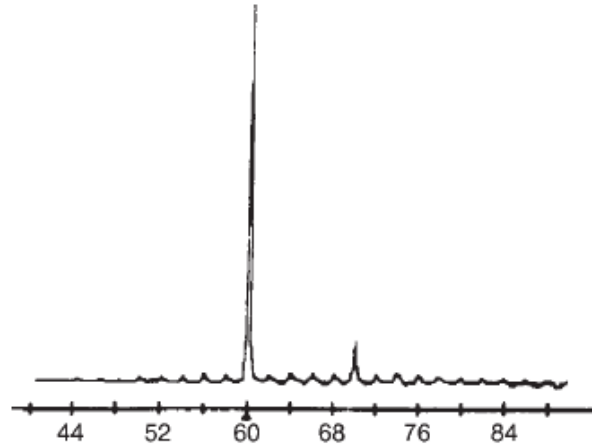
Promień impulsowego lasera dużej mocy kierowany był na wolno obracającą się tarczę, wykonaną z dowolnego materiału o stałym stanie skupienia. W wyniku tego, na powierzchni dysku temperatura osiągała kilka tysięcy stopni Celsjusza, co prowadziło do odparowywania materiału, z którego wykonany był dysk. Odparowywanie zachodziło w atmosferze helu, który unosił powstałe cząsteczki w kierunku spektrometru masowego.

Pierwotnie układ służył do odparowywania krzemu i germanu. Ponieważ jednak Krotto zainteresowany był formowaniem się cząsteczek węglowych w atmosferze gwiazd, czerwonych gigantów, przygotowano zostało doświadczenie z tarczą wykonaną z grafitu.



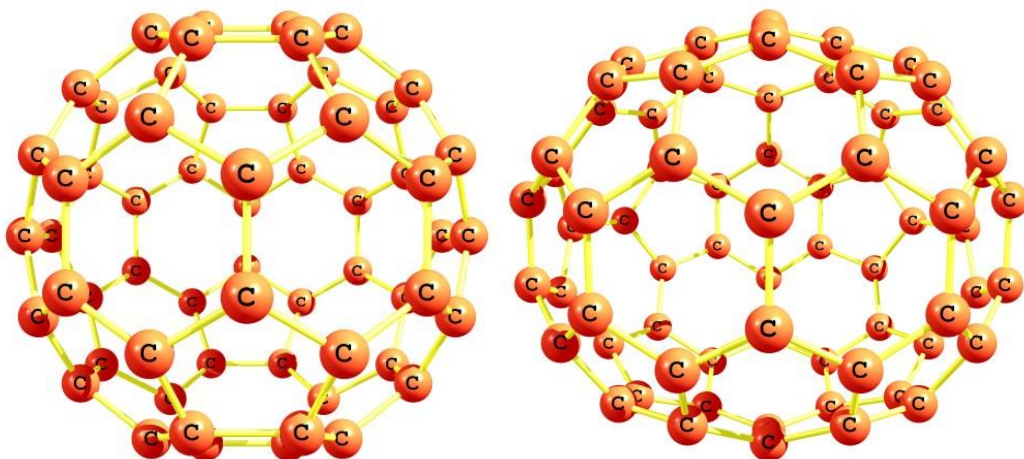
Rys. 4.4 Schemat laserowego odparowywania grafitu w celu generacji klastrów węgla [10]

Wyniki eksperymentu już w pierwszym dniu badań ukazywały dominację pików odpowiadających 60 atomom w widmie klastrów węglowych. W kolejnych etapach badań obserwowano nie tylko silny sygnał stabilnego indywidualnego węglowego, któremu można było przypisać cząsteczkę C_{60} , ale i wyraźny pik odpowiadający C_{70} . W wyniku kilkudziesięciu intensywnych pomiarów przeprowadzonych w bardzo zróżnicowanych warunkach otrzymano rezultat potwierdzający dominację klastrów o liczbie atomów równej 60 w powstałym gazie węglowym. W niektórych testach jego intensywność przewyższa nawet kilkudziesięciokrotnie sygnały rejestrowane dla klastrów sąsiednich. Charakterystyczna jest także stosunkowo duża zawartość klastrów zawierających 70 atomów węgla, uzyskane widmo przedstawiono na rysunku 4.5.



Rys. 4.5 Widmo masowe klastków węglowych, powstałych przez laserowe odparowywanie grafitu w atmosferze helu [10]

Dominacja cząsteczek C_{60} i C_{70} musiała wynikać z ich specyficznej struktury, która zapewniała im nadzwyczajną stabilność. Tym samym intrygujące wyniki doświadczeń zainicjowała burze mózgów na temat budowy, jaką można przypisać 60 atomom węgla, tworzącym klastek węglowy. Powstało wiele teorii opisujących sposoby połączenia atomów, jednak ostatecznie Smalley skleja bryłę zawierającą 20 pierścieni heksagonalnych oraz 12 pentagonalnych (pomysł na podstawie modelu „gwiazdnej kuli” Kroto), odizolowanych od siebie, których obecność umożliwia zakrzywienie powierzchni. Przedstawioną propozycję przestrzennej struktury cząstek C_{60} i C_{70} pokazuje rysunek 4.6.



Rys. 4.6 Budowa cząsteczki fullereny C_{60} i C_{70}

Cząsteczka C_{60} składa się z 20 sześciokątów i 12 pięciokątów. Ze względu na duże zainteresowanie Curleya, Smalleya i Kroto architekturą, cząstka C_{60} pierwotnie nazwana została buckminsterfullerenem, na cześć architekta Buckminstera Fullera, który ówczesnie

budował spektakularne kopuły geodezyjne o podobnej konstrukcji. Pozostałe podobne cząsteczki, jak C_{70} , nazwane zostały fulerenami. Ich odkrycie było zdecydowanie największym przełomem w dziedzinach nanotechnologii i nanonauki pozwalając znacząco przyspieszyć rozwój obu tych dziedzin. Za odkrycie fulerenów Curl, Smalley i Kroto otrzymali, w roku 1996, Nagrodę Nobla z chemii [32, 101, 138].

4.3 Metody otrzymywania fullerenów

Poznanie metody syntezy makroskopowych ilości fullerenów pozwoliło definitywnie potwierdzić ich istnienie oraz strukturę. Z uwagi na relatywną prostotę oraz niewielkie wymagania aparaturowe, fullereny zapoczątkowały lawinowo rozwijający się nowy kierunek badań w dziedzinie fizykochemii węgla.

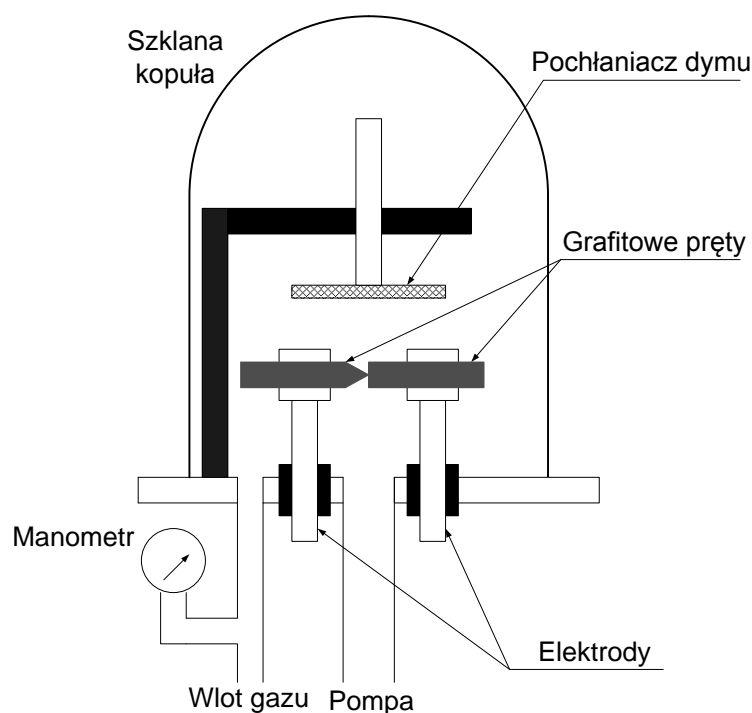
Technika ablacji laserowej zastosowana przez odkrywców fullerenów, a następnie oporowe grzanie grafitu przez Huffmana i Krätschmera to kamienie milowe w kierunku rozwinięcia współczesnych metod produkcji fullerenów. W ciągu minionych kilku lat pojawiło się także wiele innych metod badawczych, których zastosowanie prowadzi do syntezy fullerenów. Jednak do najbardziej wydajnych oraz popularnych komercyjnych metod produkcji fullerenów należą techniki plazmowe z użyciem elektrycznego łuku węglowego. W dalszej części pracy przedstawiono charakterystykę poszczególnych metod otrzymywania fullerenów.

4.3.1 Metoda laserowej ablacji

Była to pierwsza metoda zastosowana do otrzymywania fullerenów. Została wykorzystana podczas historycznych badań związanych z odkryciem nowej struktury węgla - fullerenów [33, 100, 115]. Aparatura stosowana przez Kroto, Smalleya i Curla opierała się na laserowej ablacji grafitu w środowisku helu. Grafit odparowany był z wirującej tarczy w wyniku aktywacji laserowej. Pary węgla ulegają klasterowaniu w strumieniu wysokociśnieniowego helu, a powstające struktury są analizowane metodą spektrometrii mas. Metoda ta miała charakter identyfikacyjny, nie dawała możliwości syntezy makroskopowej fullerenów.

4.3.2 Metoda elektrołukowa

Lasery metody odparowywania grafitu pozwoliły na odkrycie fullerenów, jednak ich wydajność była znikoma. W celu rozwoju badań nad fullerenami, konieczne było opracowanie metod pozwalających na ich produkcję w makroskopowych ilościach. Pierwsza z metod została zaproponowana przez Huffmana i Krätschmera w 5 lat po odkryciu fullerenów [97]. Ich odkrycie również było dziełem przypadku. Prowadzili oni badania, których celem było zasymulowanie w warunkach laboratoryjnych międzygwiazdowego pyłu, poprzez odparowywanie grafitowych pręcików w atmosferze helu. Wskutek przepływu dużego prądu przez pręcik grafitowy ulegał on sublimacji, a następnie kondensował na ściankach chłodzonych wodą. W środku komory znajdował się hel pełniąc rolę gazu buforowego, a jego rolą jest stabilizacja procesu schładzania klastrów węglowych. Dla pewnych wartości ciśnienia gazu, analizując widmo osadzonej sadzy badacze zaobserwowali cztery dodatkowe prążki, które odpowiadały określonym właściwością fullerenów [14, 35, 96].



Rys. 4.7 Układ Krätschmera i Huffmana

Gdy okazało się, że w sadzy na ściankach znajdują się fulereny, zaczęto udoskonalać aparaturę. Zamiast cienkiego pręcika grafitowego zastosowano dwie elektrody odległe od siebie o 1mm. Przepuszczanie dużego prądu powoduje powstanie łuku (stąd nazwa metody). Łuk powoduje sublimację węgla z elektrod, a następnie pary kondensują się na kominie.

Zawartość fulerenów w sadzy sięga 45% w tym 85% to C₆₀. Metoda Krätschmera-Huffman stała się pierwszą, szeroko stosowaną metodą produkcji makroskopowych ilości fulerenów C₆₀. Schemat opracowanego przez naukowców układu przedstawia rysunek 4.7.

4.3.3 Metoda płomieniowa

Metoda płomieniowa wiąże się bezpośrednio z odkryciem Howarda. Zauważył on, że podczas spalania acetyleny lub benzenu w tlenie, w produkowanej sadzy znajdują się fulereny [53, 54]. Optymalne warunki spalania uzyskiwane są w płomieniach mieszaniny benzenu, argonu i tlenu. Zmiana ciśnienia, temperatury oraz proporcji węgla do tlenu pozwala uzyskać różne ilości fulerenów oraz różny stosunek fulerenów C₆₀ do C₇₀. Całkowita zawartość fulerenów w sadzy uzyskiwanej tą metodą sięga 9% [76-79]. Jest to stosunkowo mało, jednak metoda ma wiele zalet: ciągłość procesu, łatwość kontroli czy możliwość powiększenia skali produkcji. Dzięki temu metoda ta stała się przemysłowym standardem produkcji fullerenów [11].

4.3.4 Metoda rezystancyjnego odparowywania grafitu – układ Wudla

Metoda Wudla [93] opierała się na zmodyfikowanym układzie rezystancyjnego odparowywania grafitu przedstawionym przez Krätschmera-Huffmana z tą różnicą, że grafitowe pręty zamontowane są pionowo. Punkt styku prętów podtrzymywany jest przez siłę grawitacji, która powoduje opadanie ostro zakończonyj elektrody wraz z jej wypalaniem. Metoda ta pozwala uzyskać od 5% do 10% fulerenów w sadzy. Mniejsza koncentracja fulerenów w porównaniu z układem Krätschmera-Huffmana wynika z faktu, że powierzchnia punktu styku grafitowych elektrod, podtrzymywana przez grawitację, zwiększa się w trakcie trwania procesu. Mimo to metoda Wudla jest bardziej praktyczna, ponieważ pozwala utrzymać ciągłość procesu aż do momentu wypalenia się górnej elektrody. Ilość fulerenów C₆₀ otrzymywana z jednostki masy grafitu jest mniejsza, jednak większa jest ilość substancji możliwej do wyprodukowania w jednostce czasu.

4.3.5 Separacja fullerenów

Pomimo optymalizacji procesów produkcji fullerenów w makroskopowych ilościach ich wydajność jest wciąż niedostateczna i sięga zaledwie kilkunastu procent. Bezpośrednim

produktem wszystkich przedstawionych metod jest sadza, zawierająca do 15% fullerenów. Substancja o takiej zawartości jest bezużyteczna zarówno do zastosowań przemysłowych jak i naukowych. Tematyce wydajnego wydzielenia fullerenów oraz metod separacji poświęcone jest setki publikacji, których obszar badawczy zostanie tylko zasygnalizowany w tym podrozdziale.

Separacja fullerenów osiągnięta jest poprzez sublimację lub ekstrakcję. Do najprostszych zaproponowanych metod [64] zaliczamy jednoetapową ekstrakcję termiczną poprzez sublimację próżniową fullerenów bezpośrednio z sadzy fullerenej, jednak czas jej trwania sięgający kilkadziesiąt godzin wyklucza praktyczne zastosowanie tej metody. Najprostsza metoda sublimacji wykorzystuje palnik Bunsena [52]. Znane są również inne metody jak np. sublimacja gradientowa [155].

Chociaż możliwe jest odseparowanie fullerenów przy pomocy sublimacji, powszechnie stosowaną metodą jest ekstrakcja z użyciem rozpuszczalników organicznych [2, 75, 90, 98, 146]. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem jest toluen, jako że stanowi on dobry kompromis pomiędzy toksycznością a osiągalną rozpuszczalnością fullerenów. Stosuje się dwie metody ekstrakcji – filtrowanie poprzedzone ekstrakcją na gorąco lub ekstrakcję Soxhleta, przy czym ta druga jest częściej stosowana. Ekstrakcja zapewnia oddzielenie rozpuszczalnych w toluenie fullerenów od nierozpuszczalnych składników sadzy. Ponieważ jednak toluen rozpuszcza nie tylko C_{60} ale również wyższe fullereny aż do C_{100} , ostateczna separacja uzyskiwana jest metodami chromatograficznymi. Chromatografia kolumnowa z wykorzystaniem mieszaniny toluenu i heksanu (w proporcji 5:95) jako eluentu i tlenku glinu (Al_2O_3) jako fazy stacjonarnej [34, 87, 144] pozwala uzyskać czysty C_{60} już w pierwszej frakcji. Jako, że fullereny nie rozpuszczają się dobrze w heksanie, metoda ta wymaga ogromnych ilości eluentu oraz tlenku glinu. Z drugiej strony, zwiększenie udziału toluenu w eluencie powoduje, że fullereny nie rozdzielają się na poszczególne frakcje na tlenku glinu. Użycie grafitu jako fazy stacjonarnej pozwala stosować toluen w większych proporcjach, z zachowaniem wystarczającego rozdzielania poszczególnych fullerenów [99, 150]. Chromatografia Soxhleta pozwala zwiększyć efektywność separacji fullerenów, z wykorzystaniem heksanu jako eluentu i tlenku glinu jak fazy stacjonarnej [29].

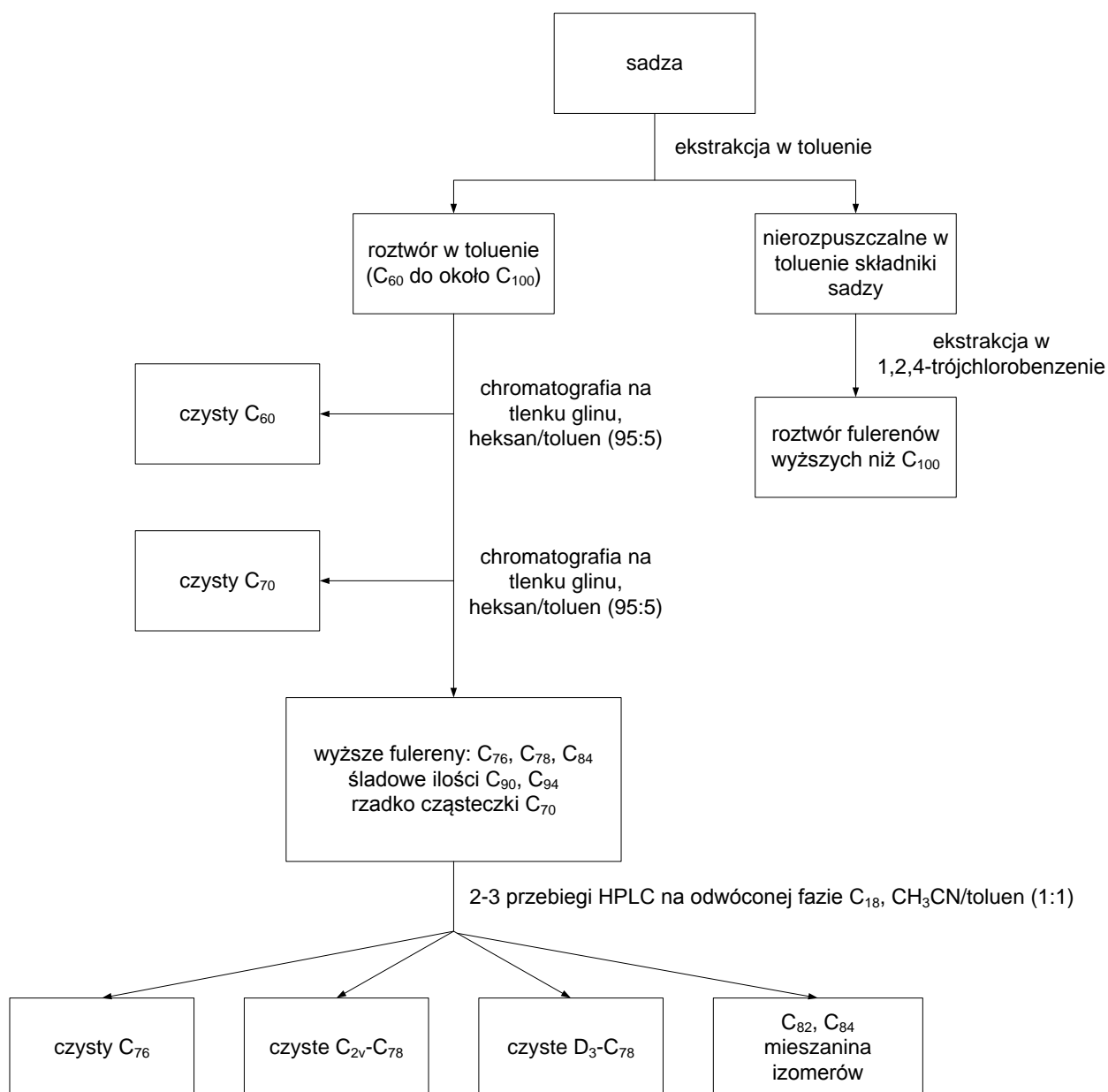
Pierwszą optymalną kosztowo i efektywną czasowo metodą separacji fullereny C_{60} , która pozwalała wykorzystać czysty toluen jako eluent, była chromatografia z użyciem mieszaniny węgla drzewnego i żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej [83, 134].

Jeszcze lepsze rezultaty osiągnięte są podczas prostej filtracji ekstraktu przez ciekłą warstwę aktywnego węgla [94].

Ze względu na to, że fullereny wchodzi w reakcję z tlenkiem glinu oraz węglem drzewnym, wspomniane metody chromatograficzne prowadzą do częściowej dekompozycji fullerenów [145]. Z tego powodu, w zastosowaniach wymagających bardzo dużej czystości fullerenów, jako faza stacjonarna stosowany jest żel polistyrenowy [59, 60, 109].

Podczas chromatografii kolumnowej C_{60} uzyskiwany jest w pierwszej frakcji, a C_{70} w drugiej. Aby wyizolować z ekstraktu wyższe fullereny, stosowane są inne metody, głównie chromatografia odwróconej fazy typu HPLC (ang. High Performance Liquid Chromatography) na fazie stacjonarnej C_{18} , z wykorzystaniem heksanu jako eluentu [38, 47, 111] HPLC różni się od tradycyjnej chromatografii zastosowaniem wysokiego ciśnienia rzędu 100 barów. Wysokie ciśnienie prowadzi do większej gęstości fazy stacjonarnej, co z kolei zapewnia lepszą separację w krótszym czasie oraz przy mniejszym zużyciu eluentu i fazy stacjonarnej.

Podsumowanie całego procesu separacji fullerenów z sadzy znajduje się w pracy [147] i przedstawione zostało na rysunku 4.8.



Rys. 4.8 Procedura separacji fulerenów z sadzy [3]

4.4 Właściwości fizykochemiczne C₆₀

Cząsteczka fullerenu C₆₀ ma budowę ściętego dwudziestościanu, zawierającego 32 ściany boczne, z których 12 stanowią pięciokąty foremne, pozostałe 20 to sześciokąty foremne. Na wierzchołkach rozmieszczonych jest 60 atomów węgla. Dwudziestościan ścięty ma środek symetrii, 12 pięciokrotnych i 20 trzykrotnych osi symetrii. Osie te przechodzą przez środek symetrii figury oraz przez środki symetrii pięcio- i sześcioboków. Dodatkowo istnieje 30 dwukrotnych osi symetrii znajdujących się na wspólnych bokach sąsiadujących ze

sobą sześciokątów. Sumarycznie występuje aż 120 elementów symetrii, które nie zmieniają wyglądu figury. Kształt fullerenów matematycznie wyjaśnia teoria Leonardo Eulera [106]. Według jego teorii nie jest możliwe stworzenie sferycznego obiektu powstałego wyłącznie z sześciokątów. Matematyczne twierdzenie Eulera dla wielościanów utworzonych z P pięciokątów i H sześciokątów możemy zapisać:

$$n - b + a = 2 \quad (4.1)$$

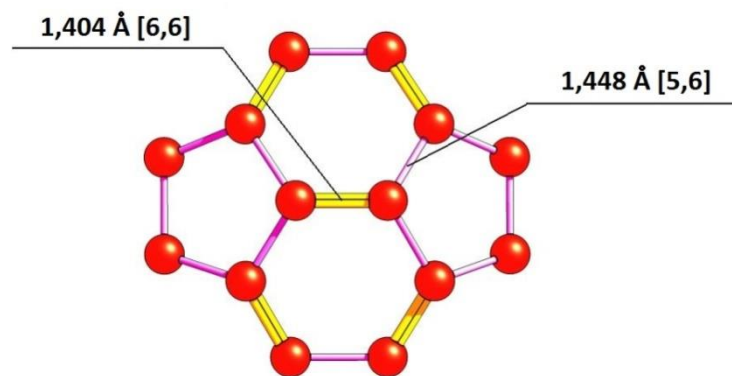
gdzie: $n = (6H + 5P)/3$ – liczba wierzchołków,

$b = (6H + 5P)/2$ – liczba boków,

$a = H + P$ – liczba ścian.

Z powyższego równania wynika, że najmniejszym możliwym fullerenem jest C_{20} . Jednak rozważania nad strukturą cząstek wykazują, że podczas zetknięcia dwóch pięcioboków zwiększa się lokalna krzywizna bryły i pojawia się dodatkowe niekorzystne energetyczne naprężenie. Wskutek tego najmniejszą energię potencjalną będą wykazywać te wielościany, w których występuje izolacja pięciokątów względem siebie [132]. Tłumaczy to cząsteczkę C_{60} jako najmniejszy stabilny fulleren zachowujący regułę izolacji pięciokątów [102, 133].

W cząsteczce C_{60} występują dwa rodzaje wiązań chemicznych: pojedyncze C-C (5,6), o długości 1,448Å, oraz podwójne C=C (6,6), o długości 1,404Å [66]. Ta znikoma różnica w długości wiązań powoduje pewne odchylenie od sferyczności cząsteczki C_{60} . W efekcie występuje lekka delokalizacja rozkładu gęstości elektronowej, powodując lekki nadmiar elektronów na powierzchni pentagonalnej [156]. W konsekwencji podwójne wiązania występują zawsze na krawędziach dwóch sześciokątów, nigdy na krawędzi pięciokąta i sześciokąta [156]. Schematyczną strukturę fullerenu C_{60} obrazuje rysunek 4.9.



Rys. 4.9 Struktura wiązań fullerenu C₆₀.

Hybrydyzacja wiązań fullerenu C₆₀ jest kombinacją sp² i sp³, o kącie piramidalizacji równym 11,6° [63]. Taki typ hybrydyzacji wynika ze sferycznego kształtu cząsteczki fullerenu, która odbiega od hybrydyzacji diamentu sp³ i grafitu sp².

Średnica cząsteczki fullerenu C₆₀ wynosi 7,1 Å. Cząsteczka fullerenu otoczona jest chmurą zdelokalizowanych elektronów π. Jej średnica wraz z chmurą wynosi 10,34 Å [41]. Cząsteczka C₆₀ charakteryzuje się wysoką energią wiązań 7,4 eV, co zapewnia trwałość i stabilność cząsteczki. Wybrane stałe właściwości fizyczne cząsteczki C₆₀ przedstawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Właściwości fizyczne fullerenu C₆₀ [66]

Właściwość	Wartość liczbową
Długość wiązania C = C	1,404 Å
Długość wiązania C - C	1,448 Å
Objętość cząsteczki	1,87 * 10 ⁻²² cm ⁻³
Średnica cząsteczki	7,1 Å
Energia wiązania (na 1 atom węgla)	7,40 eV
Przerwa energetyczna	1,5 eV
Powinowactwo elektronowe	2,65 eV
Przewodność energetyczna	izolator
Pierwszy potencjał jonizacji	7,58 eV
Drugi potencjał jonizacji	11,5 eV

Powyższe właściwości C₆₀ dotyczą pojedynczej cząsteczki. W skali makro krystaliczne formy fullerenów to fulleryty, najczęściej wytwarzane metodą krystalizacyjną lub kondensacyjną [70, 131, 148].

W fullerycie występują dwa rodzaje oddziaływań, oddziaływania pomiędzy kowalencyjnymi połączonymi atomami C w cząsteczce fullereny oraz słabe oddziaływanie van der Waalsa [49, 105]. Cząsteczki C₆₀ w stanie stałym zachowują się podobnie jak pojedyncze cząsteczki, a oddziaływania pomiędzy nimi mają podobny charakter jak oddziaływania pomiędzy atomami w gazach szlachetnych. W tabeli 4.2 przedstawiono najważniejsze właściwości fizyczne krystalicznego C₆₀.

Tabela 4.2 Właściwości fizyczne fullerytu C₆₀ [66]

Właściwość	Wartość liczbową
Grupa przestrzenna	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Stała sieciowa	14,17 Å
Gęstość	1,72 g/cm ³
Temperatura przejścia fazowego	262,2 K
Współczynnik rozszerzalności objętościowej	6,2*10 ⁻⁵ cm ³ /K
Współczynnik przewodzenia ciepła	0,4 W/mK
Temperatura Debye'a	185 K
Względna przenikalność elektryczna	4,0 - 4,5
Oporność właściwa	1014 Ω/m
Standardowe ciepło tworzenia	9,08 kcal/mol

Czysty fulleren C₆₀ krystalizuje się w układzie ściennie centrowanym o grupie symetrii *Fm $\bar{3}m$* i stałej sieciowej 14,17 Å [95]. Komórka elementarna fullerytu zawiera cztery cząsteczki C₆₀ oddalone od siebie o 10,04 Å. Gęstość kryształu wynosi 1,72g/cm³ i jest mniejsza od gęstości zarówno diamentu jak i grafitu. Z elektrycznego punktu widzenia krystaliczny C₆₀ wykazuje właściwości dielektryka, chociaż badania wykazują, że specyficzne warunki konfiguracji mogą przejawiać cechy półprzewodników [91, 105].

Większość reakcji chemicznych z udziałem cząstek fullerenów jest możliwa wyłącznie, gdy występują w roztworze. Ze względu na właściwości, fulleren C₆₀ jest hydrofobowy i w celu separacji fullerenów wymagane są metody rozpuszczania w rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się w wielu niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak alkany, halogenoalkany oraz węglowodory aromatyczne (toluen, benzen, ksyleny, halogenobenzeny) [68]. Rozpuszczalność w tych cieczach nie przekracza kilku mg/l. Znacznie słabszą rozpuszczalność obserwujemy w cieczach polarnych: w alkoholu alifatycznym (ok. 0,001 mg/l), w acetonie (0,001 mg/l). Natomiast w polarnym N-metylo-2-pirolidynie (0,89 mg/l).

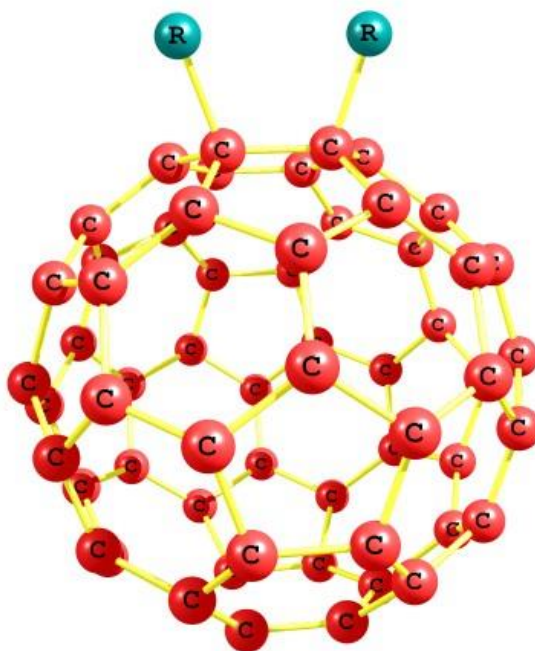
Niewątpliwie słaba rozpuszczalność fullerenów w cieczach polarnych jest ich wielkim mankamentem szczególnie, gdy pod uwagę bierzemy zastosowania fullerenów w biomedycynie. W celu zwiększenia rozpuszczalności fullerenów stosuje się funkcjonalizację [50] lub tworzy kompleksy fullereneowe z cyklodekstrynami [9, 25]. Pomimo hydrofobowości fullerenów udało się otrzymać stabilne zawiesiny C_{60} w wodzie [71, 131]. Powyższa metoda polegała na zmieszaniu nasyconego toluenowego roztworu fullereny z wodą, poddaniu działaniu ultradźwięków aż do całkowitego odparowania toluenu. Pozostała faza wodna zawierała koloidalne zawiesiny klasterów. Obliczenia półempiryczne (metodą PM3) wykazały, że pojedyncze cząsteczki C_{60} występują w wodzie w postaci klasterów $C_{60}(H_2O)_{60}$.

4.5 Funkcjonalizacja chemiczna fullerenów

Z pierwszych wyników badań na fullerenami (zaobserwowanych przez ich odkrywców) wydałoby się, że ich trwałość i stabilność, implikuje przekonanie, iż są to individua chemiczne o znikomej reaktywności. Szybko jednak okazało się, że mogą być one poddawane różnym funkcjonalizacją chemiczną, co w następstwie zapoczątkowało rozwój tak bogatej dziś chemii fullerenów.

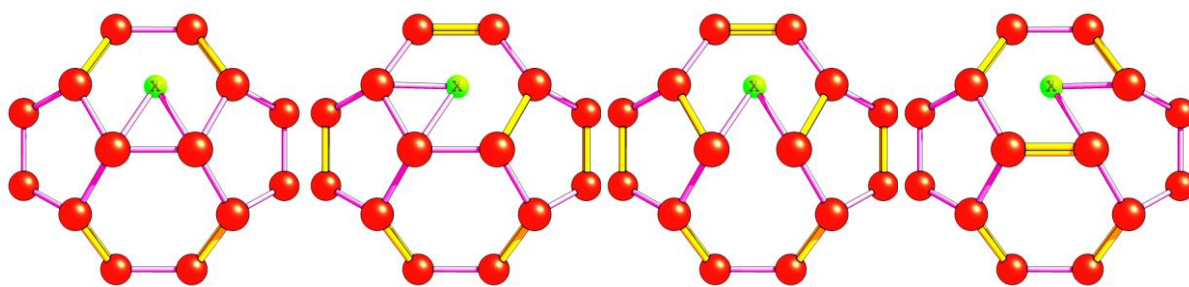
Obecnie badania nad funkcjonalizacją fullerenów można podzielić na trzy części: *chemię egzohedralną* - zajmującą się przyłączaniem atomów fullerenów od "zewnątrz" piłeczek fulerenów, *chemię endohedralną* - zajmującą się uwięzieniem cząsteczek w klatce fullereneowej, *heterofulereny* - są to fulereny w których nastąpiła częściowa lub całkowita substytucja atomów węgla przez atomy innych pierwiastków. Powyższe drogi funkcjonalizacji fullerenów dotyczą w znaczącej wielkości procesów i reagentów badanych w fazie ciekłej bądź stałej.

Niemal natychmiast po otrzymaniu makroskopowych ilości fullerenów zostały podjęte próby funkcjonalizacji egzohedralnej cząstek fullerenów. Udział w reakcji egzohedralnej biorą addukty przyłączone do fullerenów z zewnątrz (Rys. 4.10).



Rys. 4.10 Egzohedralne addukty z fullerenem C_{60} (R - reprezentuje przyłączone cząsteczki)

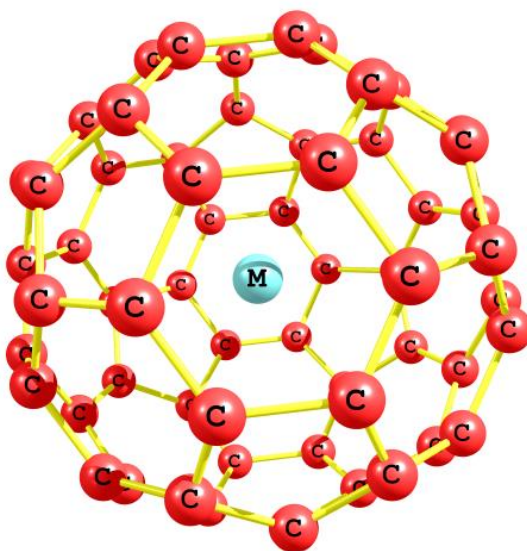
Obecność 30 podwójnych i 60 pojedynczych wiązań w cząsteczce C_{60} determinuje jej reaktywność [22, 45]. Duże powinowactwo elektronowe fullereny, czyli właściwości akceptorowe, powoduje, że C_{60} łatwo ulega redukcji i w reakcjach przyłączenia (addycji) wiąże wiele reagentów o właściwościach donorowych [46, 74]. W reakcji fulleren-donor elektronów C_{60} przejmuje elektron, a powstały reaktywny rodnik fullerenowy inicjuje dalsze etapy reakcji addycji. Szczególnie podatne na addycję nukleofilową są wiązania podwójne w 6-członowych pierścieniach cząsteczki C_{60} . Z obliczeń teoretycznych wynika, że struktury zamknięte, powstałe w wyniku addycji do wiązania (6, 6), są stabilniejsze niż struktury otwarte, których utworzenie wymaga zerwania pojedynczego wiązania (5, 6) [65, 154]. Pierwsze z nich nazywane są metanofullerenami, drugie — fulleroidami. Zarówno fuleroidy, jak i metanofullereny znalazły zastosowanie do syntezy polimerów organicznych. Produktami addycji są różne izomery tego samego związku, powstałe w wyniku dołączenia do dwu sąsiednich atomów węgla związanych wiązaniem (6, 6) lub do atomów leżących po przekątnej pierścienia 6-członowego [73]. Atomy węgla związane wiązaniem podwójnym biorą udział w przyłączaniu grup organicznych (metyl, fenyl, benzyl), w procesach cykloaddycji, w reakcjach halogenowania, utleniania, uwodornienia [142]. Wszystkie dopuszczalne konfiguracje typów przyłączeń do cząstek fullereny C_{60} przedstawiono na rysunku 4.11.



Rys. 4.11 Dopuszczalne konfiguracje przyłączeń do fullereny C₆₀

Cząsteczka C₆₀ dzięki 30 podwójnym wiązaniom na krawędziach (6, 6), pozwala na przyłączanie wolnych rodników do swojej struktury nie naruszając jej stabilności. W związku z powyższym C₆₀ wykazuje silne właściwości antyutleniające, przez co cząsteczka C₆₀ przybrała miano „gąbki wchłaniającej wolne rodniki” (ang. radical sponge) [44, 152].

Funkcjonalizacja endohedralna fullerenów, polega na „zamknięciu” obcej cząsteczki wewnątrz struktury fullereny C₆₀, nie tworząc jakichkolwiek wiązań kowalencyjnych pomiędzy cząsteczkami. Najczęściej fullereny endohedralne zawierają w swoim wnętrzu cząsteczki metali i nazywane są często metalofullerenami lub metaloendofullerenami (Rys. 4.12).



Rys.4.12 Endohedralny fulleren C60, M – atom metalu

Ze względu na unikatowość tego typu reakcji, fullereny endohedralne spotkały się z wielkim zainteresowaniem. Wynikało to głównie z niezwyklej struktury jak i możliwości praktycznych zastosowań w wielu dziedzinach m.in.: poprzez zmiany właściwości elektronowych i optycznych cząstek. Powstanie nowych reakcji wymusiło zastosowanie

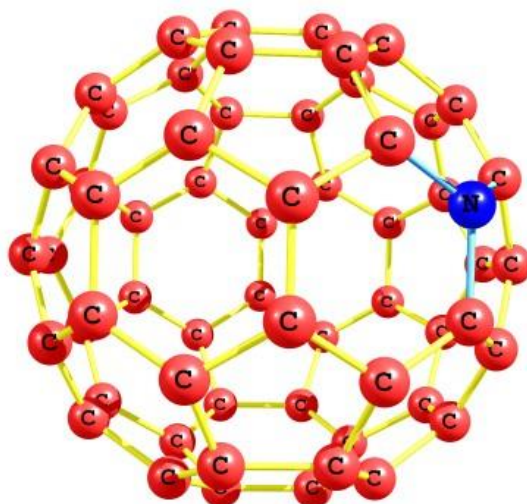
specjalnej nomenklatury, pozwalając opisać powstałe w ich wyniku związki. Stosowane powszechnie oznaczenia dla fullerenów przyjęło formę $M@C_n$, gdzie M jest cząsteczką zamkniętą wewnątrz fullerenu a C_n cząsteczką fullerenu. Pierwsze dowody istnienia metalofullerenów (metalofulleren lantanu – $La@C_{60}$) przyniosły doświadczenia prowadzone w połowie lat 80 ubiegłego wieku, przez zespół Smalleya [68].

Pomimo całkowitego odizolowania od otoczenia „zamkniętego” atomu w cząstce fullerenu nie jest on objęty wobec molekuly fullerenu. Pomiedzy nimi zachodzi wymiana ładunku, co prowadzi do zmiany właściwości fizycznych oraz chemicznych takich związków. Np. fullereny, które nie są przewodnikami w wyniku zakapsułkowania atomu metalu stają się przewodnikami, odkryto również, że $M_{3+}@C_{60}$ -gdzie M jest atomem metalu alkalicznego są wysokotemperaturowymi nadprzewodnikami [24, 28].

Otrzymywanie fullerenów endohedralnych jest znacznie bardziej skomplikowanym procesem niż funkcjonalizacja egzohedralna, gdzie większość reakcji przebiega samoczynnie ze względu na swoją reaktywność. W przypadku reakcji endohedralnych konieczne jest dostarczenie odpowiednio dużej energii, aby obcy atom został „uwięziony” w klatce fullerenowej. Obecnie metalofullereny najczęściej otrzymuje się w wyniku współodparowania grafitowych anod oraz atomów „gości” wykorzystując techniki opierające się na plazmie elektrołukowej [55] oraz sublimacji laserem [80].

Obok licznych prac eksperymentalnych endofullereny stają się wdzięcznym obiektem licznych badań teoretycznych, dotyczących zarówno mechanizmów ich powstawania, jak i ich wszechstronnych właściwości fizykochemicznych [61, 85, 118].

Przedstawione powyżej procesy funkcjonalizacji egzohedralnej i endohedralnej fullerenów polegały na przyłączeniu atomu do cząsteczki fullerenu bądź wprowadzeniu do jej środka atomów związków chemicznych. Istnieje również możliwość zastąpienia atomu bądź atomów tworzących klatkę węglową fullerenu przez atomy innych pierwiastków, w wyniku czego powstaje struktura heterogeniczna (Rys. 4.13).



Rys. 4.13 Schemat struktury heterofullerenu $C_{59}N$

Pierwszymi heterofullerenami, jakie udało się zaobserwować były borafullereny $C_{60-n}B_n$ ($n = 1 - 6$) [62]. Azofulleren $C_{59}N$ był pierwszym heterofullerenem, który udało się uzyskać w makroskopowych ilościach. Cząsteczka $C_{59}N$ jest wolnym rodnikiem, który łatwo ulega dimeryzacji, prowadząc do powstawania dimerów $(C_{59}N)_2$ [81].

W stosunku do struktur egzo- i endohedralnych, heterofullereny wzbudzają nieco mniejsze zainteresowanie. Wynika to z ich mniejszych możliwości praktycznego zastosowania oraz względnej nietrwałości, a więc reaktywności tych struktur, co jest związane z zaburzeniem struktury elektronowej poprzez zmianę atomu węgla na pierwiastek o innej konfiguracji elektronów walencyjnych [120]. Obecnie najbardziej rozpoznaną dziedzinę stanowią reakcje egzohedralne. Wynika to z faktu, że w naturalny sposób fullereny najłatwiej wchodzi w tego typu reakcje, dążąc do redukcji energii naprężeń swoich wiązań. Reakcje endohedralne oraz heterogeniczne wymagają dużo bardziej specyficznych warunków i z tego względu są rzadziej obserwowane w naturalnych warunkach.

4.6 Właściwości dielektryczne i podstawa zastosowania fullerenów C_{60} w badaniach

Zastosowanie fullerenów wynikające z ich ciekawych i w dużym stopniu unikatowych właściwości fizykochemicznych [121], pozwala na ich perspektywiczne wykorzystanie w wielu dziedzinach nauki m.in.: zastosowania optyczne, biomedyczne, elektryczne i elektroniczne, elektrochemiczne, materiałowe i wiele innych. Z punktu widzenia

przeprowadzonych badań w niniejszej pracy kluczową rolę będą odgrywały te prace, które poruszają tematykę ich dielektrycznych właściwości.

W pracy Hummelen [81] wyznaczono rezystancje pojedynczej cząsteczki C_{60} , której wartość wynosi 54,8 M Ω . Stankowski i Martinek, zaproponowali model konduktancji kryształu fullerenu, który opiera się o tę wartość [139]. Zgodnie z ich modelem, rezystywność idealnego kryształu fullerenu C_{60} powinna wynosić 3,8 Ω cm.

Wyniki pomiarów konduktywności kryształów oraz cienkich, krystalicznych folii fullerenu C_{60} wahają się od 10^{-4} S/cm do 10^{-8} S/cm [12, 15, 67, 151, 157]. Różnice sięgają czterech rzędów wielkości i związane są głównie z oddziaływaniem gazów (przede wszystkim tlenu), wypełniających wolne przestrzenie pomiędzy cząsteczkami C_{60} [12, 15]. Dodatkowym zjawiskiem, które może prowadzić do tak różnych rezultatów jest fototransformacja. Unold zarejestrował różnicę jednego rzędu wielkości pomiędzy konduktywnością C_{60} wystawionego na działanie światła a badanego w ciemności [149]. Dodatkowo, jak wskazuje Bhuiyan, fotokonduktywność C_{60} zależy od obecności tlenu. W próżni, różnica pomiędzy konduktywnością w świetle i w ciemności jest pomijalna, podczas gdy w atmosferze tlenu zaobserwowano wyraźną odpowiedź fotoelektryczną [19].

W zależności od źródła, statyczną stałą dielektryczną fullerenu C_{60} określa się na 4 do 4,5 [69, 128]. Wysokoczęstotliwościowa stała dielektryczna C_{60} określona została na 2,6 [113].

Rozważając właściwości dielektryczne materiałów stałych opartych o fullereny, niezmiernie istotne jest wzięcie pod uwagę ich silnej zależności od wielu czynników zewnętrznych. Z tego względu, wyniki pomiarów poszczególnych parametrów C_{60} , jakie spotkać można w literaturze, znacznie się od siebie różnią. Pevzner wskazuje na cztery główne czynniki, które wpływają na dielektryczne właściwości C_{60} : dużą przestrzeń międzycząsteczkową, fototransformację, stany wzbudzone o długim czasie życia oraz krystaliczność [78].

Czyste fullereny oraz ich pochodne mogą być stosowane jako dielektryki same w sobie. Znalazły również zastosowanie do modyfikacji właściwości tradycyjnych materiałów dielektrycznych, w szczególności polimerów [56, 125, 141]. Gladchenko wykazał zdolność C_{60} do modyfikacji zależności tangensa kąta stratności od temperatury polistyrenu, co objawia się znacznym zmniejszeniem stratności w temperaturach wyższych niż 80°C [56]. Subocz osiągnął 20% wzrost pojemności elektrycznej oraz ok. 25% spadek stratności dielektrycznej folii poliamidowych poprzez ich domieszkowanie fullerenami C_{60} i C_{70} [141].

Pomimo stosunkowo głębokiego rozeznania dziedzin dielektrycznych zastosowań fulerenów oraz modyfikowanych fulerenami polimerów, bardzo słabo przebadany jest wpływ fulerenów na właściwości dielektryczne cieczy izolacyjnych. Kilka wstępnie wprowadzających w tematykę prac wykonanych zostało na Politechnice Opolskiej [4, 5, 39, 40]. Były one inspiracją do przeprowadzenia badań, których wyniki przedstawia niniejsza praca.

5. Metody i układy pomiarowe wykorzystane w badaniach

Podczas badań zostały przeprowadzone pomiary wielkości elektrycznych i fizykochemicznych badanych próbek starzonego oleju. Niniejszy rozdział przedstawia wykorzystane metody oraz parametry zastosowanych urządzeń pomiarowych. Wszystkie pomiary zostały wykonane zgodnie z obowiązującymi normami.

5.1 Pomiar właściwości fizykochemicznych

Badanie właściwości fizykochemicznych badanych próbek oleju opierały się na pomiarach zawartości wody w oleju wykorzystując metodę miareczkowania bezpośredniego Karla – Fischera oraz wyznaczeniu liczby kwasowej oleju w oparciu o metodę miareczkowania potencjometrycznego.

5.1.1 Pomiar zawartości wody w oleju – metoda miareczkowania kulometrycznego Karla- Fischera

Pomiar zawartości wody w oleju wykonywany jest w oparciu o reakcję Karla Fischera, wykorzystując kulometryczną metodę miareczkowania. Metoda kulometryczna miareczkowania polega na oznaczeniu zawartości wody w próbce oleju do osiągnięcia punktu końcowego. Punkt końcowy oznacza, że w układzie pojawił się wolny jod. Stechiometrycznie: 1 mol wody (H_2O) reaguje z 1 molem jodu. To oznacza, że 1 miligram wody jest równoważny 10,71 kulombów elektrycznych ($1C=1A*1s$). Oznaczenie zawartość wody w badanej próbce odbywa się poprzez pomiar łącznej ilość ładunków wygenerowanych jako suma prądu elektrolizy, potrzebnego do wyprodukowania wymaganej ilości jodu w układzie do związania zawartej wody w badanym materiale. Ta technika nie wymaga kalibracji biurety oraz wyznaczania miana titranta jak to ma miejsce w przypadku techniki miareczkowania wolumetrycznego (objętościowego).

Do wyznaczania zawartości wody w oleju jako reagent anodowy zastosowano „Formuła A” w ilości 100ml, natomiast jako reagent katodowy „Formuła C” w ilość 5ml. Formuła A jest specjalnie dopasowanym reagentem (zawierającym odpowiednio skomponowane rozpuszczalniki, zapewniające odpowiednie mieszanie i rozpuszczalność próbki) dostosowanym do prowadzenia badań w olejach transformatorowych, ropie naftowej i

produktach podobnych. Przebieg procesu pomiaru jest zgodny z zaleceniami producenta urządzeń oraz odpowiada normom określającym sposób wyznaczania zawartości wody w produktach naftowych zgodnie z normą IEC 60814 oraz BS EN 60814 [82].

Do badania wykorzystano urządzenie do miareczkowania automatycznego metodą kulometryczną - model AquaMax KF Coulometric firmy GRScientific (rys. 5.1), którego niepewność pomiarowa wynosi 0,3%.



Rys. 5.1 Zdjęcie stanowiska pomiarowego – model AquaMax KF firmy GRScientific

5.1.2 Pomiar wartości liczby kwasowej w oleju – metoda miareczkowania potencjometrycznego

Za podstawowy parametr określający zawartość związków kwaśnych w olejach transformatorowych, ropie naftowej, produktach naftowych przyjęto oznaczenie tzw. liczby kwasowej (LK, TAN – ang. total acid number) - jest to liczba miligramów KOH (wodorotlenku potasu) potrzebna do zobojętnienia składników kwaśnych zawartych w 1 g próbki. Należy odróżniać parametr LK od kwasowości, która jest definiowana jako liczba mg KOH potrzebna do zobojętnienia kwasów zawartych w 100 ml produktu (mg KOH/100ml). Kwasowość oznaczana jest dla produktów zawierających niewielkie ilości kwasów, np. benzyny, rozpuszczalników naftowych.

Oznaczanie liczby kwasowej wykonuje się metodami miareczkowania przy użyciu mianowanego alkoholowego roztworu KOH, a próbki rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: izopropanol, mieszanina alkoholu izopropylowego(49,5% obj.), toluenu (50% obj.) i wody destylowanej (0,5% obj.), aceton [2, 3].

W badaniu wykorzystano metodę miareczkowania potencjometrycznego. Oznaczenie to wykonuje się w określonych normą warunkach (ASTM D 664, IP 177, ISO 6619, PN-88/C-04049) [14]. Polega ono na potencjometrycznym miareczkowaniu próbki rozpuszczonej w mieszaninie toluenu i alkoholu izopropylowego, zawierającego 0,5 % wody, za pomocą alkoholowego roztworu KOH z użyciem elektrody szklanej i kalomelowej. Za punkt równoważnikowy przyjmuje się punkt przegięcia krzywej miareczkowania. W przypadku krzywej bez wyraźnie zaznaczonego punktu przegięcia za punkt równoważnikowy przyjmuje się odczyt potencjometru dla odpowiedniego bezwodnego roztworu buforowego [143].

Do badania wykorzystano urządzenie do miareczkowania potencjometrycznego - model TrioMatic 2S firmy Crison (rys. 5.2).



Rys. 5.2 Zdjęcie stanowiska pomiarowego - TrioMatic 2S firmy Crison

Oznaczanie liczby kwasowej oleju transformatorowego na podstawie normy PN-EN 14104:2004 [124], wyznaczamy wg. wzoru:

$$LK = \frac{56,1 \times V \times C_{KOH}}{m} \quad (5.1)$$

gdzie: LK – liczba kwasowa mg KOH/g,
 C_{KOH} – stężenie titrantu [ml],
V – objętość titrantu [ml],
m – masa próbki [g],
56,1 – masa molowa KOH [g/mol].

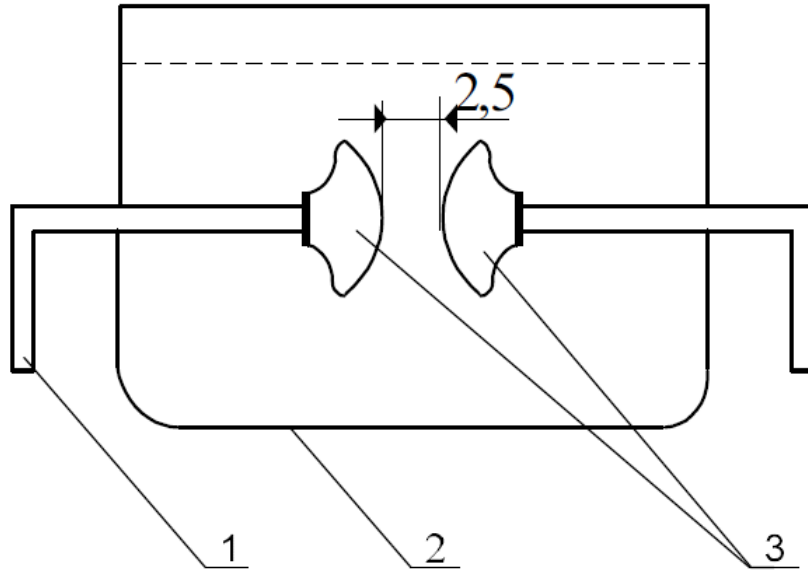
5.2 Pomiar właściwości dielektrycznych

Badania właściwości dielektrycznych otrzymanych próbek oleju opierały się na pomiarach kluczowych parametrów determinujących przydatność oleju izolacyjnego do pracy. Przebadano następujące właściwości dielektryczne oleju: napięcie przebicia, przenikalność elektryczną względną, rezystywność, współczynnik strat dielektrycznych $tg \delta$.

5.2.1 Pomiar napięcia przebicia dla oleju elektroizolacyjnego

Pomiar napięcia przebicia oleju transformatorowego był wykonany według normy PN-77/E-04408 [123], zgodnie z którą pomiar wykonano za pomocą iskiernika kulistego z odstępem elektrod 2,5 mm, w temperaturze otoczenia 23°C z napięciem przemiennym o częstotliwości 50Hz.

Elektrody były umieszczone w naczyniu porcelanowym wypełnionym badanym olejem (Rys. 5.3). Elektrody przed pomiarem zostały odpowiednio przygotowane (oczyszczone, umyte odpowiednimi odczynnikami, osuszone), natomiast przed samym pomiarem elektrody zostały opłukane niewielką ilością badanej próbki oleju wraz z naczyniem pomiarowym, a następnie napełniono naczynie badanym olejem zachowując ostrożność aby nie utworzyły się pęcherzyki powietrza. Przed przystąpieniem do badania badaną próbkę oleju pozostawiono na 10 minut w naczyniu w celu stabilizacji, po tym czasie wykonywano pomiar aż do wystąpienia przebicia. Na jednej próbce badanej cieczy wykonano sześć kolejnych pomiarów w 5 minutowych odstępach.



Rys. 5.3 Iskiernik kulisty. 1 - doprowadzenie napięcia probierczego, 2 - naczynie pomiarowe, 3 - układ elektrod pomiarowych

Otrzymane wyniki pomiaru napięcia przebicia U_p przyjmują średnią arytmetyczną wyników sześciu pomiarów oraz względne odchylenie standardowe V w procentach, obliczane według wzorów:

$$U_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_{pi} \quad (5.2)$$

$$V = \frac{s}{U_p} 100 \quad (5.3)$$

gdzie: U_{pi} – wartość napięcia przebicia otrzymana w kolejnych pomiarach,
 n – liczba pomiarów,
 s – średnie odchylenie standardowe obliczone według wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (U_{pi} - U_p)^2}{n - 1}} \quad (5.4)$$

5.2.2 Pomiar przenikalności elektrycznej względnej oraz współczynnika strat dielektrycznych

Badania parametrów elektrycznych wykonano przy użyciu kondensatora pomiarowego o pojemności znamionowej $C_0 = 62,5\text{pF}$, wykonanego ze stali kwasoodpornej w układzie trójelektrodowym. Pomiar przenikalności elektrycznej względnej i współczynnika strat dielektrycznych (w zakresie częstotliwości 20Hz – 4kHz) zostały wykonane miernikiem typu: mostek automatyczny RLC LCR-8101G firmy GW Instek (Rys. 5.4), którego niepewność pomiarowa wynosi 0,1%.



Rys. 5.4 Mostek RLC LCR-8101G wykorzystany w pomiarach.

Przenikalność elektryczna względna ma istotne znaczenie dla charakterystyki olejów izolacyjnych. Parametr ten definiowany jest w praktyce jako stosunek pojemności kondensatora z dielektrykiem do pojemności kondensatora z próżnią między okładkami. Wartość przenikalności zależy od mechanizmów polaryzacji, które występują w danym dielektryku, od jego budowy cząsteczkowej i stanu skupienia, temperatury oraz innych czynników. Ze względu na budowę cząsteczkową, wyróżnia się ciecze niepolarne i polarne, gdzie cząsteczka cieczy jest dipolem. Przenikalność elektryczna względna cieczy niepolarnych (np. produktów ropy naftowej) jest nieco większa od dwóch i zbliżona do kwadratu współczynnika załamania światła oraz nie zależy od częstotliwości pola elektrycznego.

W badanym układzie trójelektrodowym przenikalność elektryczną względną ϵ_r wyznaczono ze wzoru:

$$\epsilon_r = \frac{C_d}{C} \quad (5.5)$$

gdzie: ϵ_r – przenikalność elektryczna względna,

C_d – pojemność kondensatora z badanym materiałem jako dielektrykiem,

C – pojemność geometryczna kondensatora pomiarowego z powietrzem jako dielektrykiem.

W cieczach izolacyjnych umieszczonych w polu elektrycznym wydziela się energia cieplna (powodując ich nagrzewanie) spowodowana stratami dielektrycznymi. Zjawisko stratności dielektrycznej jest związane z procesami jakie zachodzą w kondensatorze dołączonym do źródła napięcia. Straty mocy, które występują w dielektrykach określa się najczęściej tangensem kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$.

Przebieg współczynników strat w funkcji częstotliwości zależy od zjawisk fizycznych zachodzących w dielektryku. Do podstawowych mechanizmów strat zaliczamy: straty relaksacyjne – związane z ruchem nośników, których zdolność do przemieszczania w dielektryku jest ograniczona, występują tylko wtedy, gdy $\omega > 0$, drugim rodzajem są straty przewodnościowe - wiążą się z ruchem nośników swobodnych i występują w całym zakresie częstotliwości, straty spowodowane wyładowaniem niezupełnym.

W rzeczywistości istnieje wiele innych mechanizmów strat w dielektrykach. Bardzo często występuje kilka mechanizmów jednocześnie, co w praktyce bardzo komplikuje przebiegi $\text{tg}\delta = f(\omega)$ jak i $\text{tg}\delta = f(T)$ dla rzeczywistych dielektryków.

Sposób wykonania pomiarów przenikalności elektrycznej względnej oraz kąta stratności dielektrycznej szczegółowo opisano w normie PN-84/E-04409 [1].

5.2.3 Pomiar rezystywności

Do pomiaru rezystywności wykorzystano urządzenie pomiarowe model 6547 firmy Chauvin Arnoux (Rys. 5.5), którego niepewność pomiarowa wynosiła 15% (dla pomiarów powyżej $40\text{G}\Omega$), spełniając warunek uchybu granicznego dla badania rezystancji oleju izolacyjnego (Tab. 5.1) [122]. Jako elektrodę pomiarową zastosowano kondensator trójelektrodowy o pojemności znamionowej $62,5\text{ pF}$, zgodny z obowiązującą normą [1].



Rys. 5.5 Cyfrowy miernik rezystancji izolacji 5kV. Model C.A. 6547

Każdy z pomiarów wykonywano dwukrotnie w temperaturze pokojowej 23°C . W przypadku, gdy wyniki obu pomiarów różniły się między sobą więcej niż 35% większej wartości wykonywano ponownie pomiary. Za wyniki pomiarów przyjęto średnią geometryczną z dwóch pomiarów.

Wartość rezystywności ρ , w Ωm , obliczono ze wzoru:

$$\rho = 0,113CR \quad (5.6)$$

gdzie: ρ - rezystywność oleju izolacyjnego [Ωm],

R – wartość mierzonej rezystancji [Ω].

Tabela 5.1 Dopuszczalny uchyb graniczny pomiaru rezystancji oleju izolacyjnego [122].

Wartość mierzonej rezystancji	Uchyb graniczny [%]
do $10^9 \Omega$	(+-) 5
od $10^9 \Omega$ do $10^{13} \Omega$	(+-) 10
od $10^{13} \Omega$ do $10^{15} \Omega$	(+-) 20
powyżej $10^{15} \Omega$	(+-) 50

5.2.4 Budowa elektrody pomiarowej

Do badań współczynnika strat dielektrycznych, przenikalności elektrycznej względnej i rezystywności zastosowano kondensator trójelektrodowy zgodny z normą 84/E-04409 [1]. Pojemność znamionowa kondensatora wynosiła 62,5 pF. Na rysunku 5.6 przedstawiono budowę użytego kondensatora trójelektrodowego.



Rys. 5.6 Budowa kondensatora pomiarowego trójelektrodowego wykorzystanego w badaniach.

5.3 Niepewność pomiarowa

Podstawą oszacowania jakości wyników uzyskiwanych podczas badań na stanowisku pomiarowym służącym do wyznaczania własności elektrycznych oleju mineralnego było utworzenie bilansu błędów i niepewności, a następnie systematyczna, chociaż uproszczona jego analiza.

Bilans błędów i niepewności powstał przez wyszczególnienie znaczących składowych w obszarze potencjalnie możliwych błędów, które wynikają z oddziaływania czynników wpływających.

Analiza błędów stanowiska pomiarowego pozwoliła na wyszczególnienie kilku podstawowych grup niedokładności:

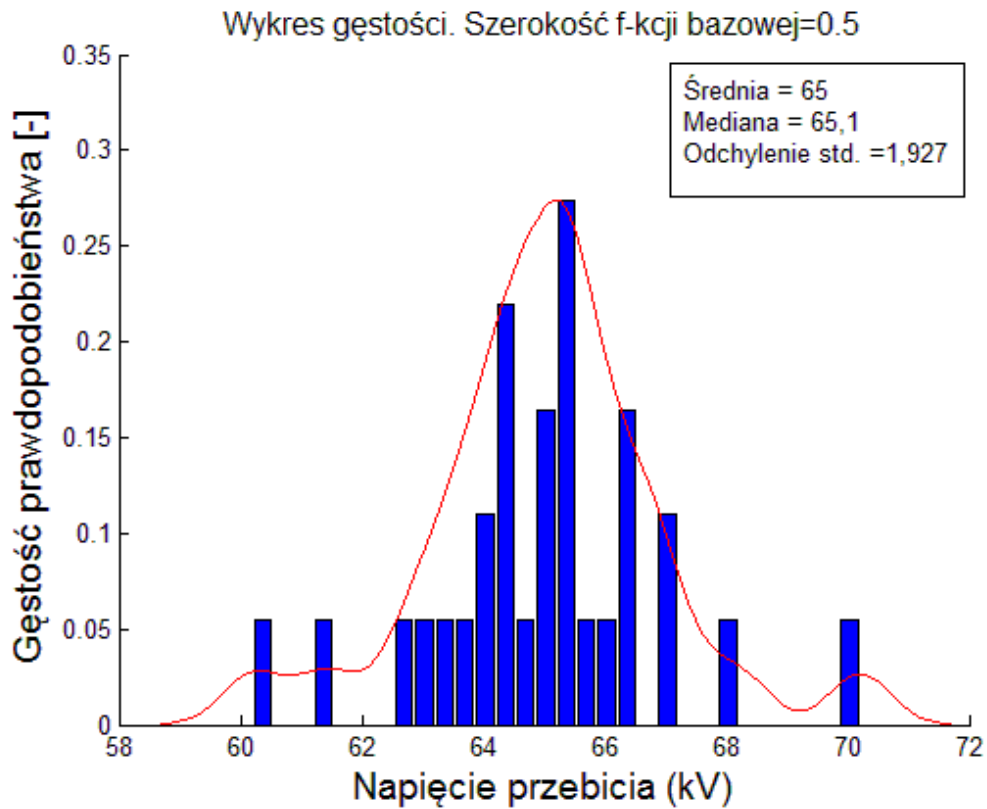
- błędy systematyczne wynikające z nieznaności ich wartości,
- subiektywny błąd odczytywania wskazań przyrządów analogowych,
- przybliżenia i założenia wynikające z metody pomiarowej i z procedury badawczej,
- niepewność wynikająca z pomiaru szczelin oraz rozmiaru elektrod pomiarowych,
- niepewność poprawki temperaturowej i wilgotnościowej,
- błędy i niepewności wnoszone przez autonomiczne przyrządy wchodzące w skład stanowiska pomiarowego,
- pozostałe składowe nieuwzględnione w błędach oprzyrządowania.

Tak sporządzony budżet błędów i niepewności stanowił podstawę określenia dokładności realizowanych pomiarów. Spośród zidentyfikowanych czynników wpływających część ma pomijalnie mały wpływ na wynik pomiaru. Z tego względu w końcowej ocenie niepewności pomiaru zostały one pominięte. Przeprowadzane analizy mają charakter konceptualny, których celem jest teoretyczne przeanalizowanie miejsc powstawania błędów pomiarowych.

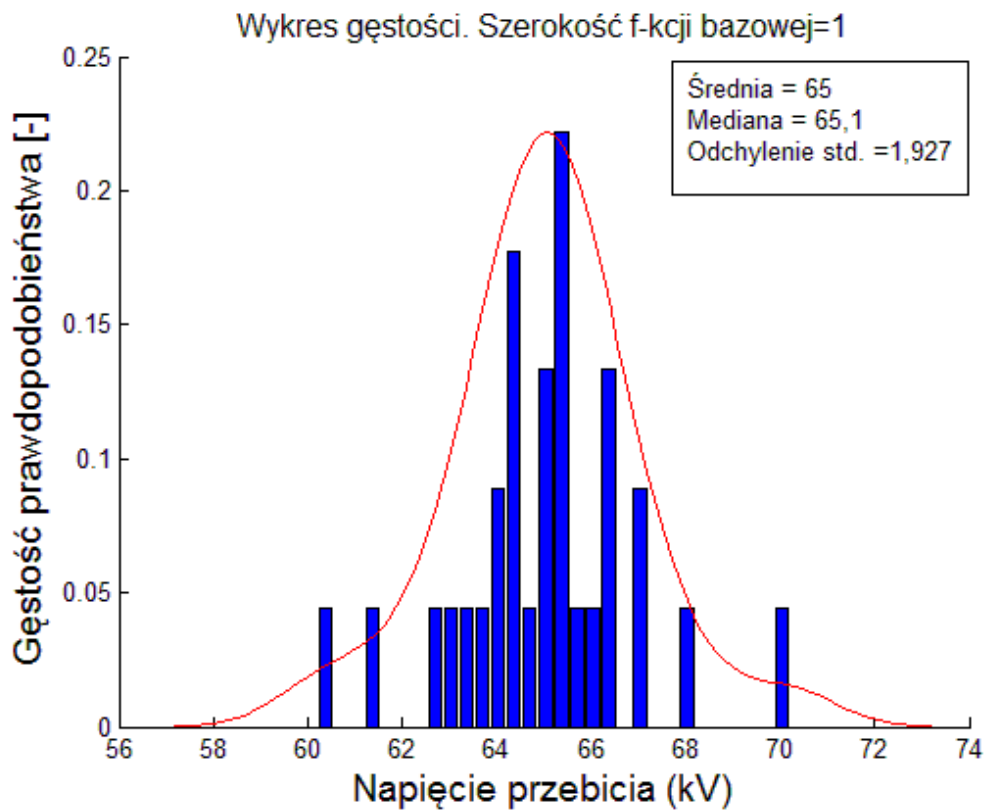
5.3.1 Oszacowanie niepewności dla podstawowych wartości wykonanych pomiarów

Aby określić wpływ błędów pomiarowych na dokładność otrzymanego wyniku zarejestrowane zostały przebiegi poszczególnych pomiarów z 30 - krotnym powtórzeniem.

Przykładowe przebiegi zostały wykonane dla próbki oleju niestarzonego bez domieszek fullerenów. Otrzymane wyniki w postaci histogramu oraz wykresu gęstości prawdopodobieństwa przedstawiono na rysunku 5.7 oraz rysunku 5.8.



Rys. 5.7 Histogram wraz z wykresem gęstości dla szerokości funkcji bazowej równej 0,5

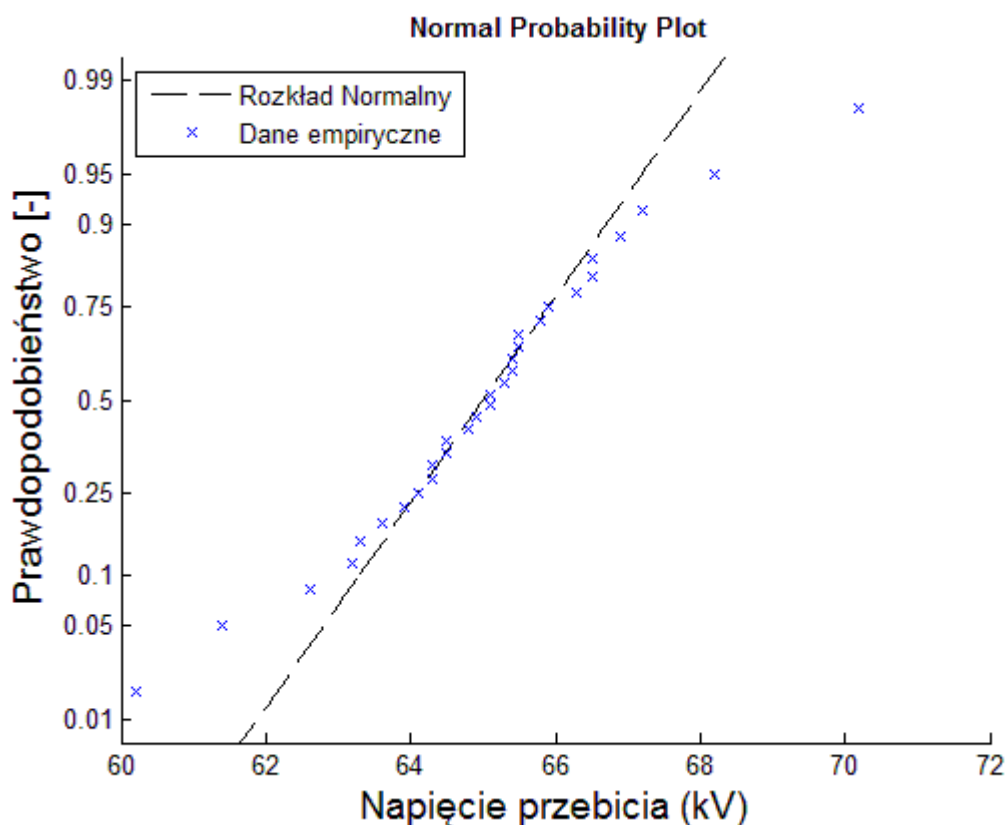


Rys. 5.8 Histogram wraz z wykresem gęstości dla szerokości funkcji bazowej równej 1

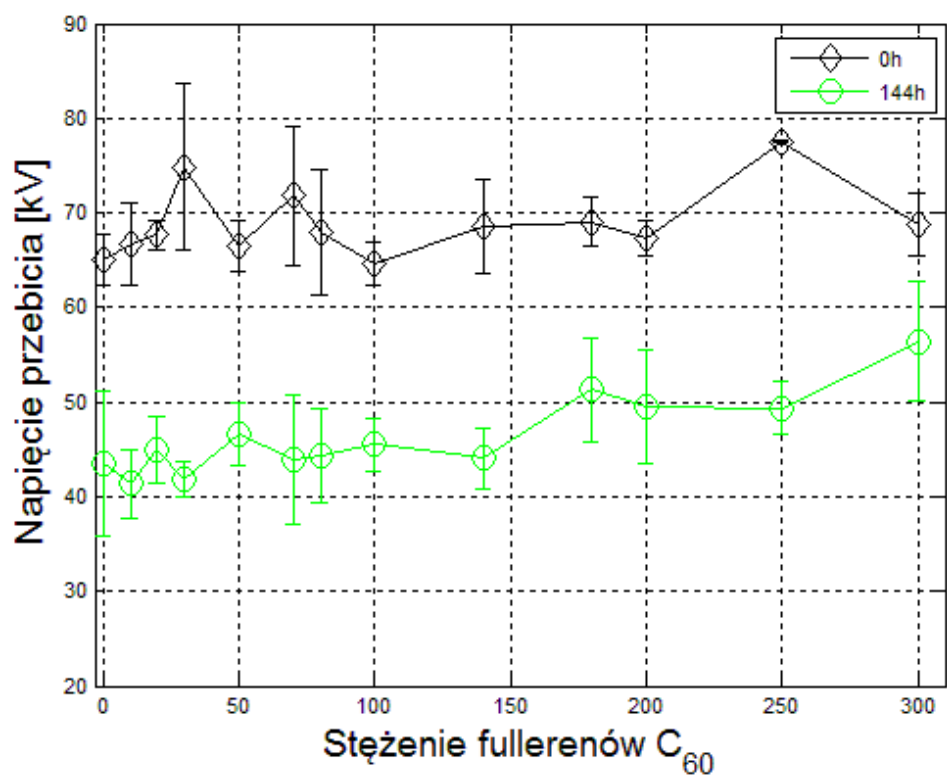
Wartość względnego odchylenia standardowego dla dokonanych pomiarów wynosi 3% (zgodnie ze wzorem 5.4) co jest dopuszczalnym wynikiem zgodnie z obowiązującą normą (norma dopuszcza wyniki pomiarów nie przekraczające 20% odchylenia standardowego).

Dodatkowo na rysunku 5.9 został przedstawiony rozkład empiryczny w porównaniu do teoretycznego rozkładu normalnego „Normal Probability Plot” [8]. Na wykresie widoczna jest silniejsza rozbieżność od wartości oczekiwanych w górnym i dolnym zakresie, podczas gdy w środkowej części wartości są zbliżone do teoretycznych.

Na wykresie 5.10 przedstawiono całościowe zestawienie wartości odchylenia standardowego dla wszystkich przebadanych próbek świeżego oleju oraz oleju starzonego 144 godziny w całym zakresie stężeń fullerenów od 0 mg/l do 300 mg/l. Wszystkie wyniki mieszczą się w normie, nie przekraczając 20% wartości odchylenia standardowego od wartości średniej.



Rys. 5.9 Rozkład empiryczny w porównaniu do teoretycznego rozkładu normalnego dla świeżego oleju bez domieszek C₆₀.



Rys. 5.10 Wykres odchyłeń standardowych dla świeżego oleju i oleju o starzonego 144 godziny w zakresie stężeń fullerenów od 0 mg/l do 300 mg/l

6. Przygotowanie próbek

Przygotowano i przeanalizowano 162 próbki o zróżnicowanym czasie starzenia (0, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96 i 144 godzin) i różnorodnym stężeniu domieszek fullerenów (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 250 i 300 mg C₆₀ na 1 litr oleju mineralnego), zgodnie z macierzą przedstawioną w tabeli 6.2. Do analiz wykorzystano standardowy olej mineralny transformatorowy zgodny z parametrami przedstawionymi w tabeli 6.1.

Tabela 6.1 Parametry katalogowe oleju elektroizolacyjnego TRAF0

Parametr	Jednostka	Wartość typowa
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	9,48
Lepkość kinematyczna w -30°C	mm ² /s	1028
Temperatura zapłonu	°C	144
Temperatura płynięcia	°C	-41
Gęstość w 20°C	g/ml	0,885
Pozostałość po spopieleniu	%(m/m)	0,0015
Całkowita liczba kwasowa	mg KOH/g	0,022
Siarka aktywna	-	brak
Napięcie przebicia w stanie dostawy	kV	67,5
Współczynnik strat dielektrycznych przy 59Hz w temperaturze 90°C	-	0,0008
Stabilność gazowa w polu elektrycznym	mm ³ /min	1,88

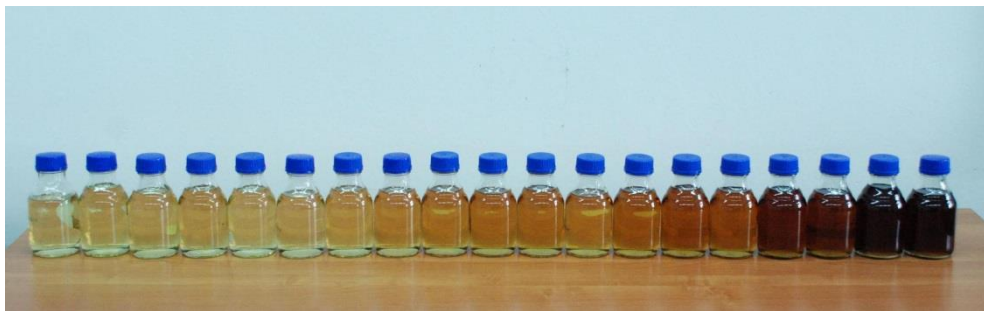
Jako inhibitora procesów starzeniowych użyto fullerenów C₆₀ reagent 99.5 % wyprodukowanych w firmie SES Research w USA.

Pojemność każdej próbki wynosiła 1 litr. Przygotowanie próbek polegało na odważeniu przy pomocy wagi analitycznej określonej ilości fulerenów C₆₀ i dodaniu ich do butelek z olejem. Domieszkowanie opierało się na naturalnej rozpuszczalności fulerenów w oleju. Próbki przechowywane były w temperaturze pokojowej ok. 23 °C. Każda próbka, mieszana była na automatycznej mieszarce własnej konstrukcji (Rys. 6.1) z częstotliwością 5 obrotów na minutę. Automatyczne mieszadło zapewniło stałe stężenie próbek pozwalając na równomierne wymieszanie.



Rys. 6.1 Mieszarka automatyczna użyta do rozpuszczania fullerenów C_{60} w oleju

Próbki domieszkowane fullerenami C_{60} nabierały rubinowego koloru i ciemniały. Wraz ze wzrostem stężeń kolor oleju był ciemniejszy. Olej o największym stężeniu fullerenów 300 mg/l rozpuszczał się ok. 14 dni. Zdjęcie próbek z rozpuszczonymi fullerenami zaprezentowano na rysunku 6.2.



Rys. 6.2 Próbki mineralnego oleju elektroizolacyjnego domieszkowanego C_{60}

Po rozpuszczeniu, każda próbka została poddana termicznej symulacji procesu utleniania zgodnie z macierzą przedstawioną w tabeli 2. Starzenie przeprowadzono poprzez utlenianie roztworu w temperaturze $110^{\circ}C$. przez czas od 0 do 144 godzin z dodatkiem inhibitora miedziowego.

Tabela 6.2 Macierz przygotowanych próbek, kolor czerwony - numer próbki

Stężenie C ₆₀ [mg/l]/ Czas starzenia[h]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200	250	300
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
8	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
12	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
24	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
48	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
96	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162

7. Analiza właściwości fizykochemicznych starzonych próbek oleju mineralnego domieszkowanego fullerenami C₆₀

Celem badań było sprawdzenie, czy domieszkowanie oleju fullerenami C₆₀ ma wpływ na jego właściwości fizykochemiczne w zestarzanych próbkach mineralnego oleju elektroizolacyjnego. Przeprowadzone badania opierały się na analizie zawartości wody oraz wartości liczby kwasowej w przebadanych próbkach. Przeanalizowano 162 próbki o zróżnicowanym czasie starzenia i różnorodnym stężeniu domieszek fullerenów (zgodnie z macierzą próbek przedstawioną w rozdziale 6). Wyniki oraz analizę przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w poniższym rozdziale.

7.1 Procedura pomiarowa zawartości wody w oleju mineralnym

Pomiar zawartości wody w oleju przeprowadzono przy użyciu układu wykorzystującego bezpośrednią metodę kulometryczną Karla – Fischera, w temperaturze pokojowej 23 °C..

Pomiary odbywały się według następującej procedury:

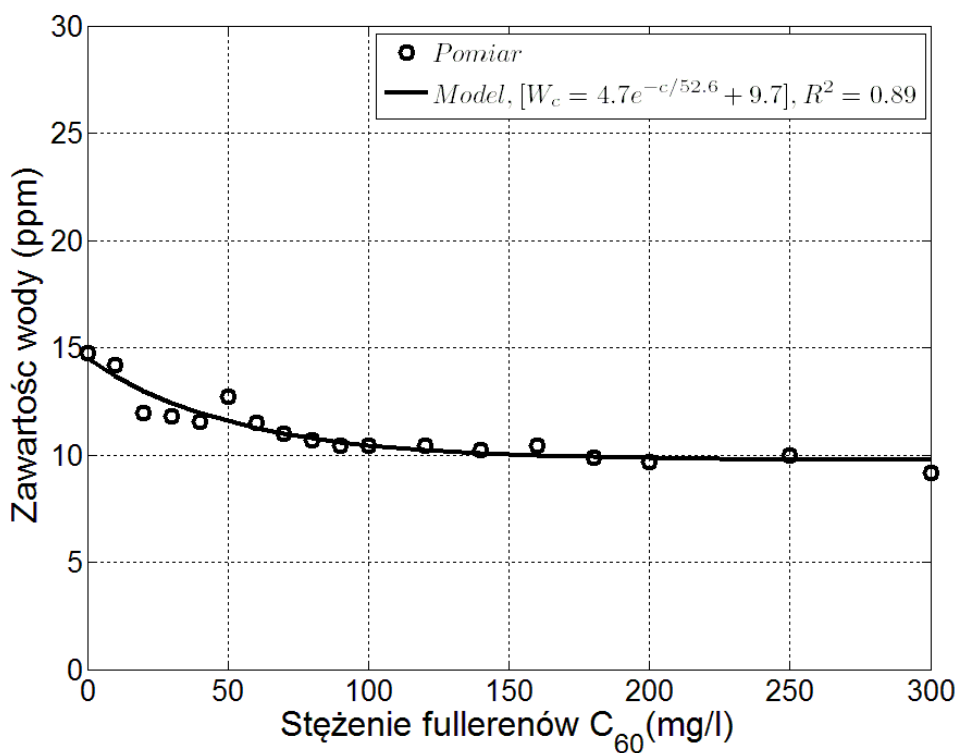
1. Stabilizacja układu pomiarowego, służącego do pomiarów zawartości wody w oleju metodą Karla – Fishera, zgodnie z zaleceniami producenta i obowiązującą normą pomiarową.
2. Wymieszanie poprzez wytrząsanie próbki badanego oleju przechowywanego w szklanej butelki.
3. Pobranie jednorazową strzykawką 1,5 ml oleju z badanej próbki.
4. Dokładne wyznaczenie wagi badanej próbki, z uwzględnieniem wagi pustej strzykawki.
5. Implementacja próbki oleju do naczynia pomiarowego.
6. Wprowadzenie danych związanych z wagą badanej próbki.
7. Rozpoczęcie procesu miareczkowania
8. Odczyt zawartości wody w oleju mg/kg (ppm) z wyświetlacza urządzenia pomiarowego
9. Powtórzenie pomiaru 3 – krotnie dla każdej z badanych próbek.

Wszystkie badania zostały wykonane zgodnie z zaleceniami obowiązujących norm. Zastosowane odczynniki chemiczne posiadały certyfikat producenta oraz ważną datę przydatności. Wykorzystany przyrząd pomiarowy serii Aquamax KF Coulometric Karl Fischer Titrator pozwolił na pełną automatyzację pomiaru, dzięki czemu został uzyskany wysoki poziom dokładności pomiarowej, eliminując wystąpienie błędu ludzkiego.

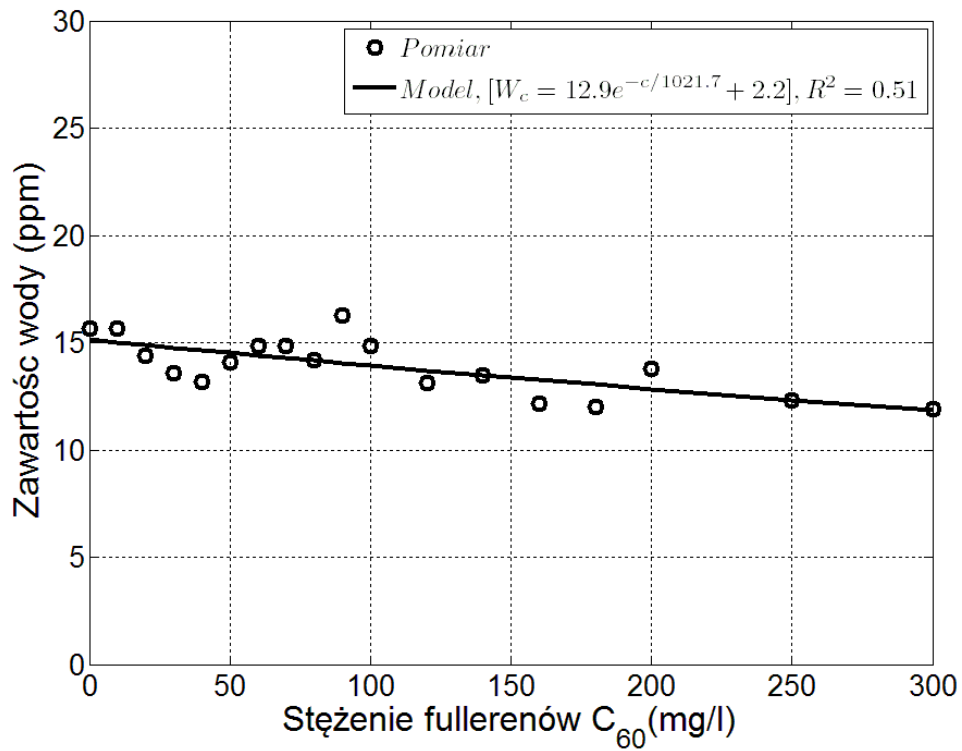
Wyniki pomiarów zostały zarchiwizowane w postaci wydruków oraz zapisu na dysku twardym komputera w celu dalszej analizy. Szczegółowa specyfikacja pomiaru została zawarta w rozdziale 5.

7.1.1 Analiza zawartości wody w oleju

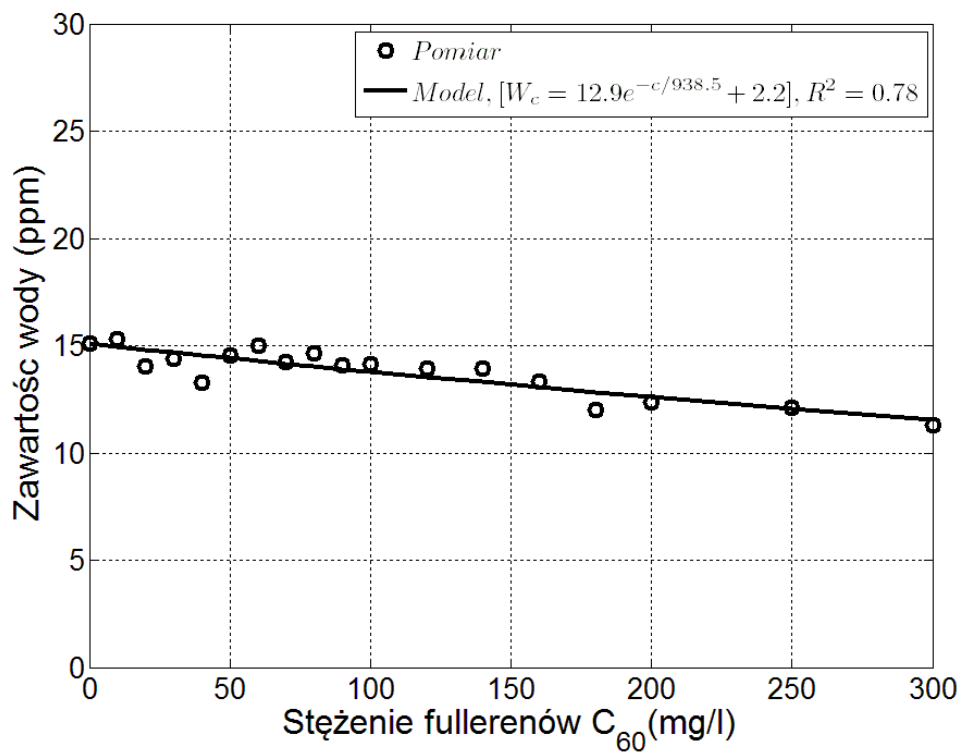
Dla każdej próbki, zawartość wody w oleju mierzona była 3 - krotnie. Na rysunkach od 7.1 do 7.9 przedstawiono średnią z pomiarów dla dziewięciu różnych czasów starzenia, w różnym przedziale stężeń domieszek fullerenów w zakresie od 0mg/l do 300mg/l. Na rysunku 10 przedstawiono zależność zawartości wody dla wszystkich przebadanych próbek w zależności od czasu starzenia oraz stężenia fullerenów.



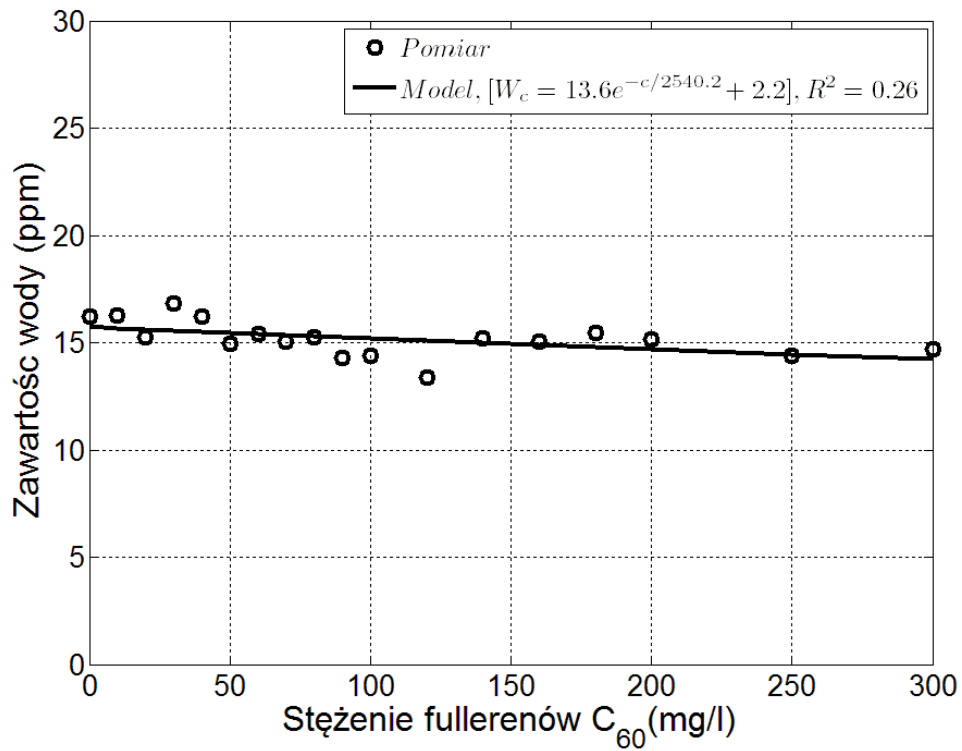
Rys. 7.1 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla świeżego oleju.



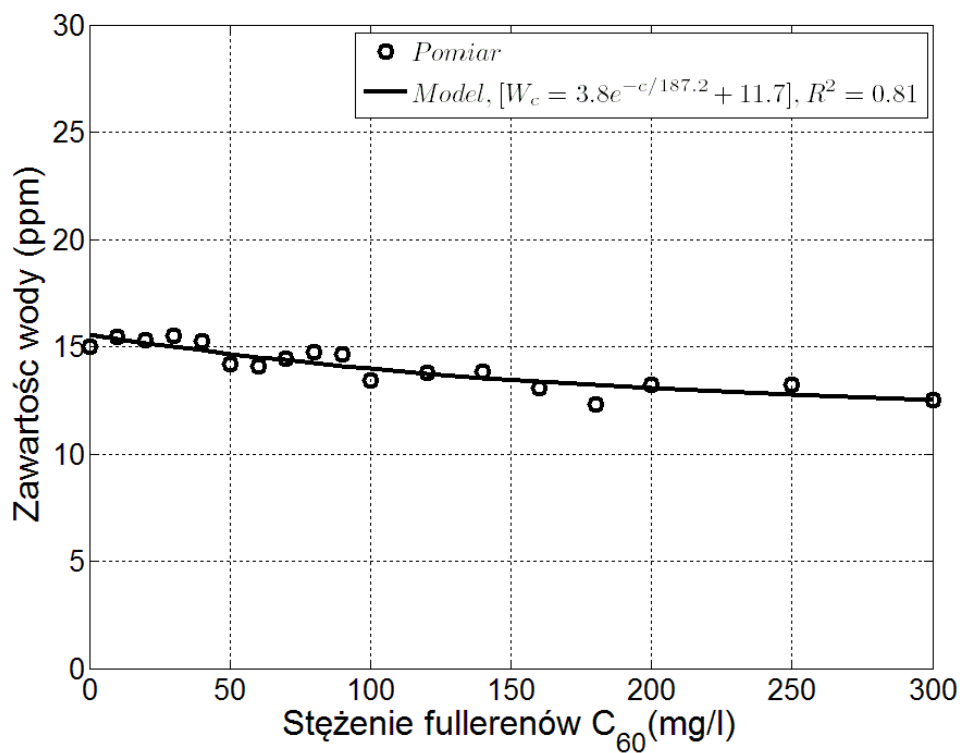
Rys. 7.2 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 2 godziny.



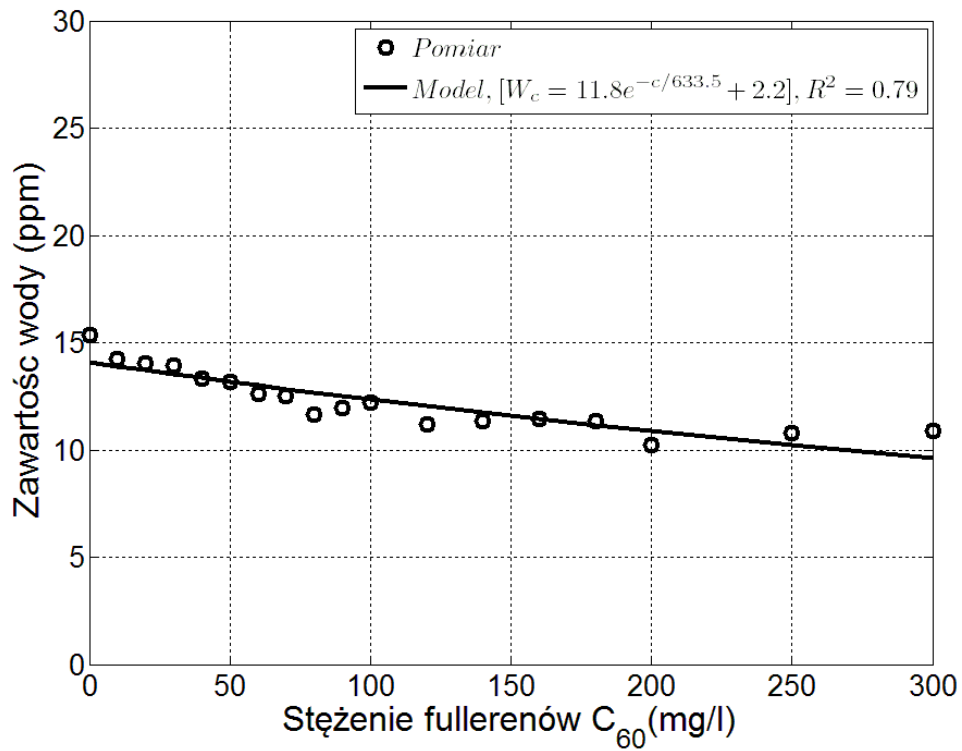
Rys. 7.3 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 4 godziny.



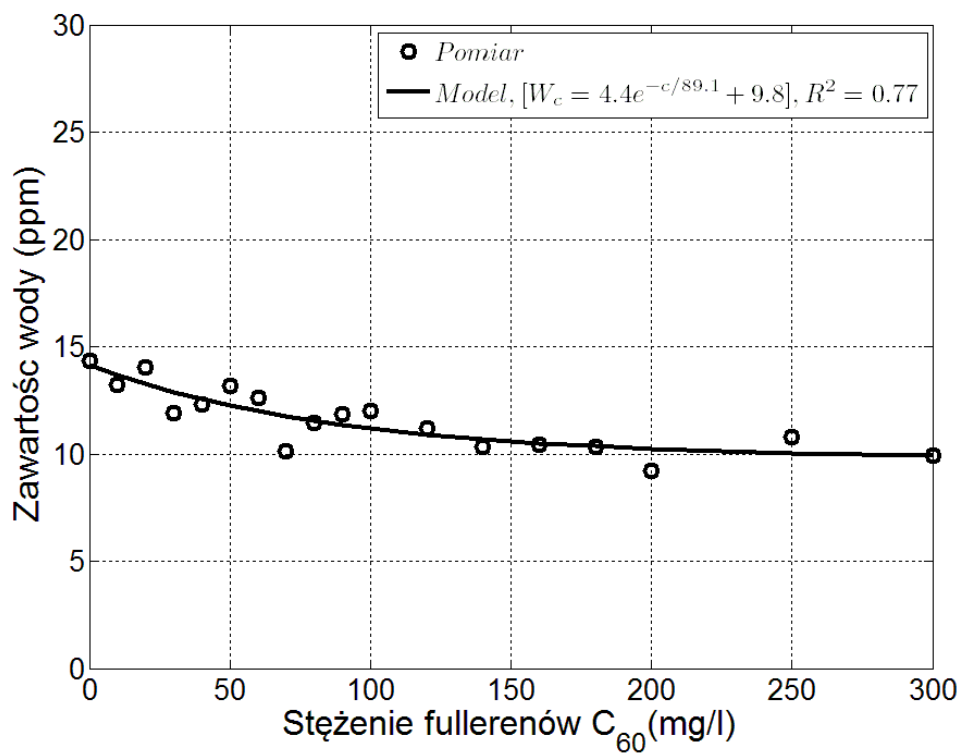
Rys. 7.4 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 8 godzin.



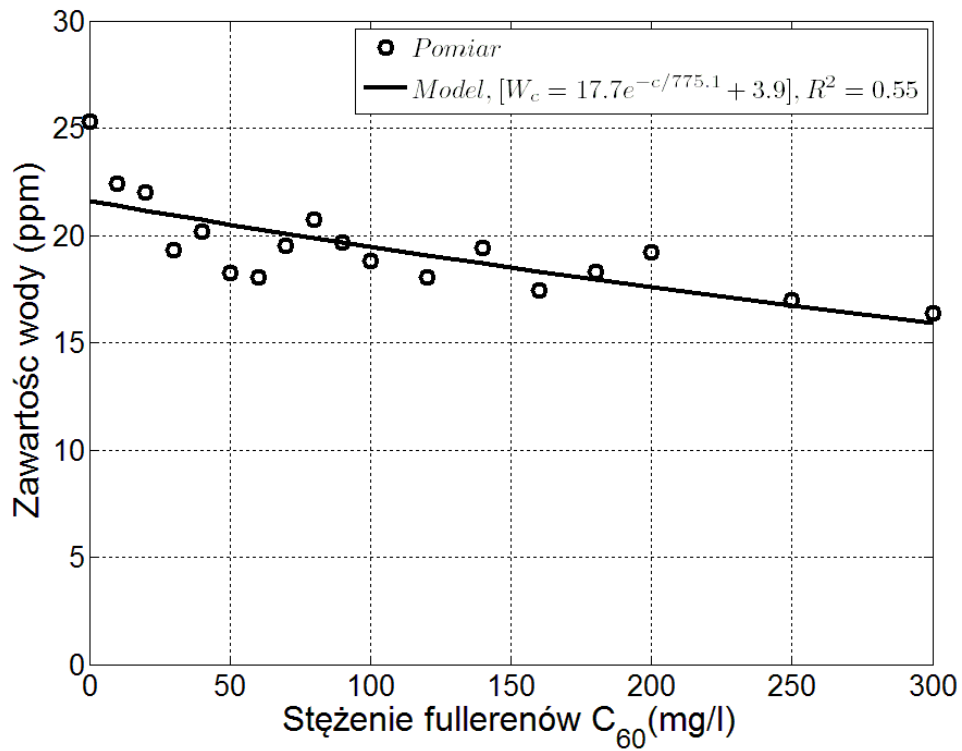
Rys. 7.5 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 12 godzin.



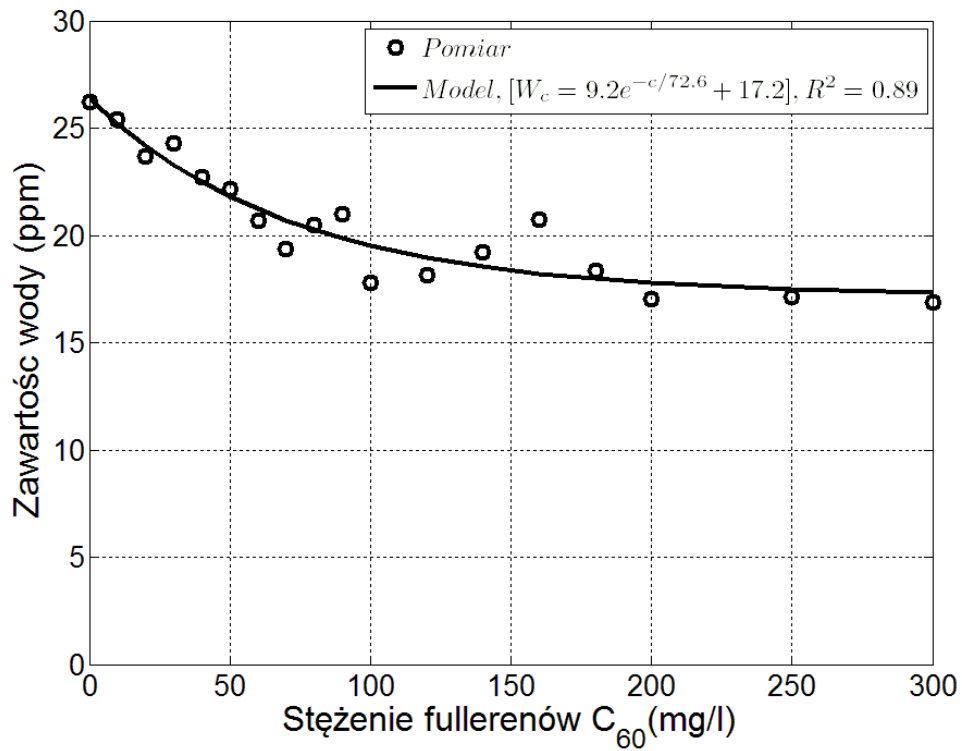
Rys. 7.6 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 24 godziny.



Rys. 7.7 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 48 godzin.



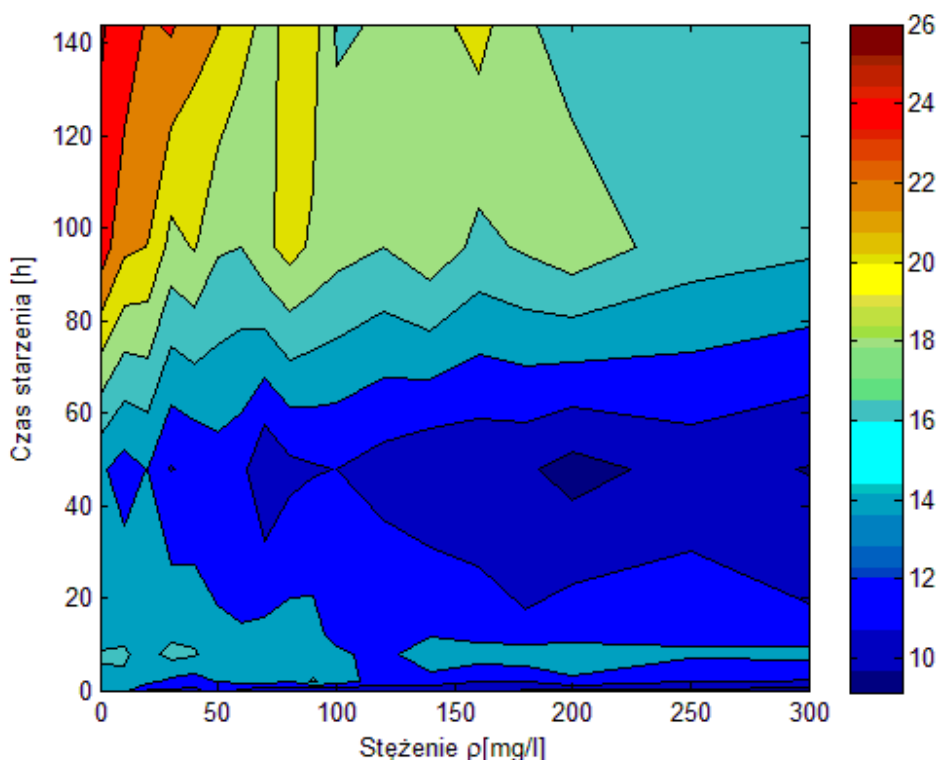
Rys. 7.8 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 96 godzin.



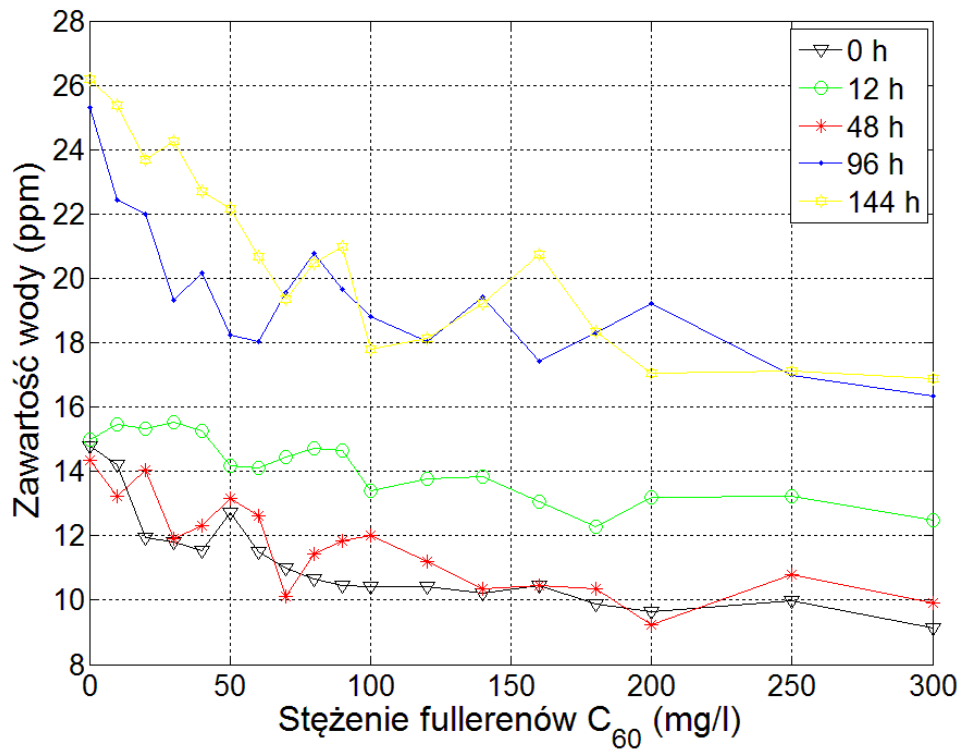
Rys. 7.9 Zawartość wody w oleju domieszkowanym fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla czasu starzenia 144 godziny.

Uzyskane wyniki pomiarów zawartości wody w oleju dowodzą, że wszystkie próbki oleju domieszkowane fullerenami C_{60} mają znacznie mniejszą zawartość wody niż próbki bez domieszek fullerenów. Wraz ze wzrostem zawartości stężenia domieszek C_{60} obserwujemy zmniejszenie absorpcji wody przez olej. Dla próbek oleju o najdłuższym czasie starzenia równym 144 godziny (Rys. 7.9) obserwujemy, aż 46% spadek zawartości wody w porównaniu z próbkami bez domieszek (dla próbki bez domieszki C_{60} zawartość wody wynosi 27 ppm, natomiast dla próbki o stężeniu fullerenów C_{60} wynoszącym powyżej 200mg/l zawartość wody w oleju wynosi 17 ppm).

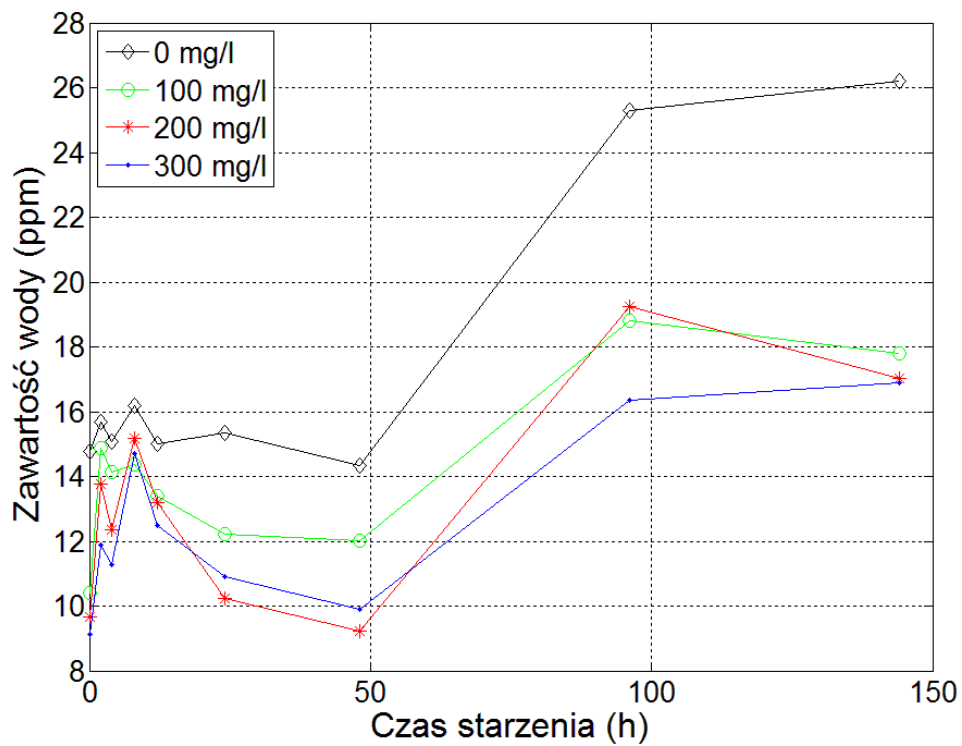
Niespodziewane dobre wyniki zostały zaobserwowane dla próbek niestarzonych rys. 7.1. Z założenia wynikającego z tezy pracy, domieszki fullerenów mają wpływać na redukcję negatywnych skutków powstałych podczas procesów starzeniowych (wykorzystanie, jako inhibitor). Natomiast analizując rysunek 7.1, obserwujemy poprawę właściwości nowego oleju dla próbek z domieszką C_{60} . Takie wyniki pozwalają na zainteresowanie się fullerenami, jako środkami redukującymi bezpośrednio zawartość wody a nie tylko jako inhibitory absorpcji, co jest tematem poniższej pracy.



Rys. 7.10 Zależność zawartości wody w oleju dla wszystkich przebadanych próbek w zależności od czasu starzenia i stężenia fullerenów C_{60}



Rys. 7.11 Zawartość wody w oleju mineralny domieszkowanym fullerenami C₆₀ dla różnych czasów starzenia



Rys. 7.12 Zawartość wody w oleju mineralnym domieszkowanym fullerenami C₆₀ dla różnych stężeń fullerenów

Sumaryczne zestawienie przebadanych próbek przedstawione na rysunkach od 7.10 do 7.12 obrazuje całościowy wynik badań zawartości wody w oleju. Zaprezentowane wyniki potwierdzają pozytywny wpływ domieszek fullerenów C₆₀, wpływając na redukcję absorpcji wody związanej z rozwojem procesów starzeniowych. Wraz ze wzrostem stężenia domieszek C₆₀ obserwujemy zmniejszenie absorpcji wody przez olej. Optymalną skuteczność C₆₀ uzyskujemy przy wartości domieszki na poziomie 200mg/l, powyżej tej wartości nie obserwujemy znaczącej poprawy właściwości fizykochemicznych badanego oleju.

7.2 Procedura wyznaczania zawartości liczby kwasowej w oleju mineralnym

Wyznaczania zawartości liczby kwasowej w oleju przeprowadzono przy użyciu wolumetrycznej metody miareczkowania. Badania zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej 23°C, zgodnie z obowiązującą normą PN-85/C-04066.

Pomiary odbywały się według następującej procedury:

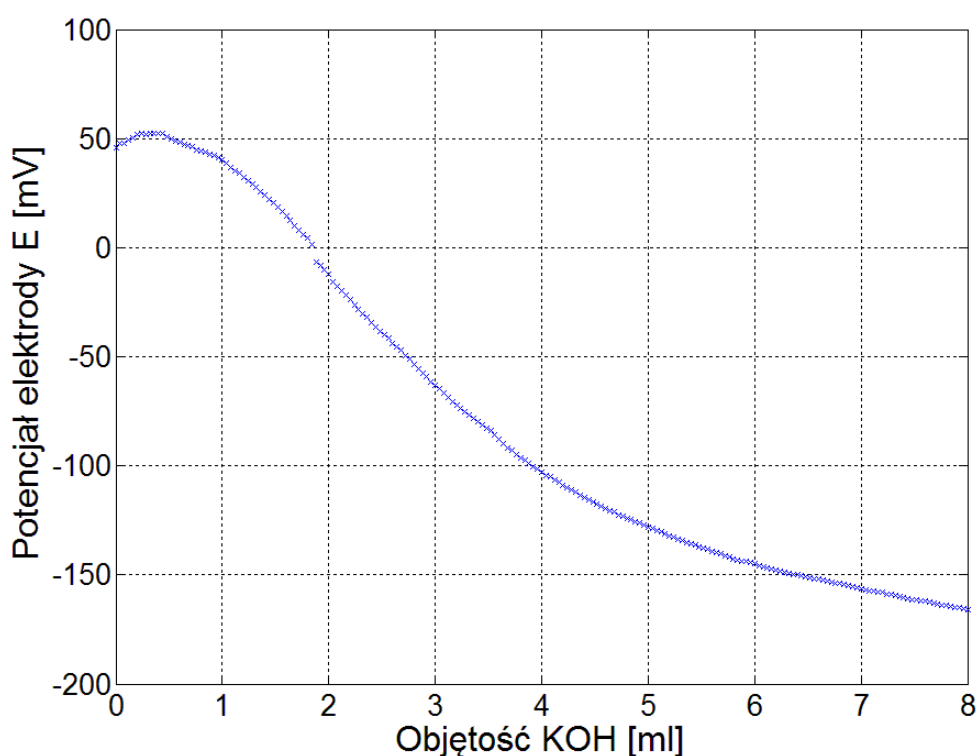
1. Wymieszanie poprzez wytrząsanie próbki badanego oleju przechowywanego w szklanej butelce.
2. Pobranie 15 ml próbki oleju do badań przy pomocy strzykawki jednorazowej.
3. Dokładne wyznaczenie wagi badanej próbki, z uwzględnieniem wagi pustej strzykawki.
4. Przygotowanie odczynników oraz próbki oleju zgodnie z obowiązującymi normami.
5. Rozpoczęcie procesu miareczkowania
6. Zapis rezultatów procesu miareczkowania na dysku twardym komputera.
7. Wykorzystanie pakietu Matlab do wyznaczania liczby kwasowej oraz dokładnej analizy przebiegu procesu miareczkowania.

Ze względu na aspekt ekonomiczny oraz dużą czasochłonność związaną z wyznaczaniem zawartości liczby kwasowej w oleju, do badań zostało wykorzystane tylko część z dostępnych próbek. Przebadano 4 próbki, po dwie próbki świeżego oleju oraz po dwie próbki oleju maksymalnie starzonego (bez domieszek i z maksymalną ilością domieszek fullerenów). W badaniu wykorzystano roztwór KOH o stężeniu 0,01 mol/l.

Wszystkie dane pomiarowe zostały zapisane na dysku twardym w celu dalszej obróbki.

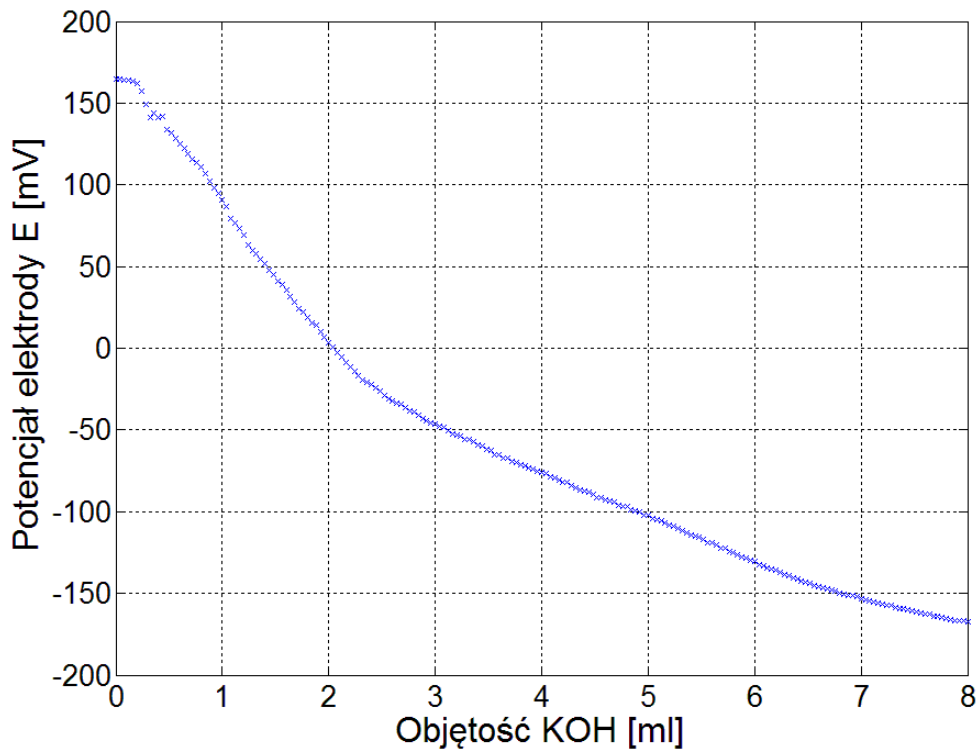
7.2.1 Analiza zawartości liczby kwasowej w oleju

Na rysunkach od 7.13 i 7.14 przedstawiono przebieg procesu miareczkowania dla świeżego oleju bez domieszek fullerenów (Rys. 7.13) oraz z maksymalnym stężeniem fullerenów C_{60} na poziomie 300 mg/l. Analogicznie rysunki 7.14 i 7.15 prezentują proces miareczkowania dla próbek o najdłuższym czasie starzenia 144 godziny.

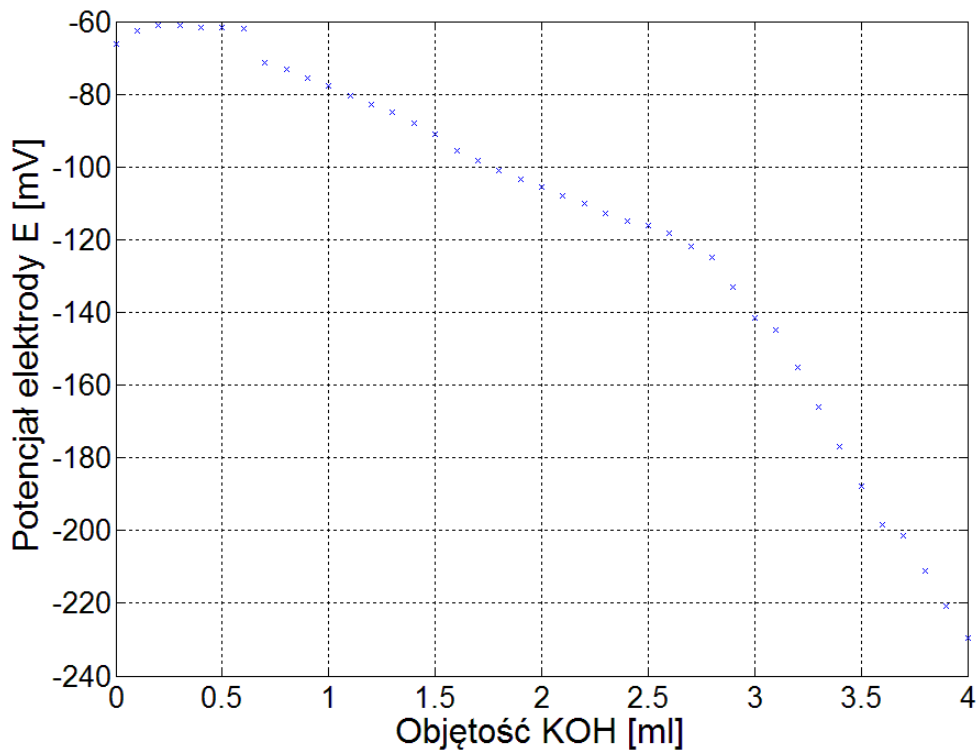


Rys. 7.13 Zależność potencjału elektrody próbki oleju w stosunku do zawartości domieszek KOH podczas procesu miareczkowania dla świeżego oleju bez domieszek fullerenów

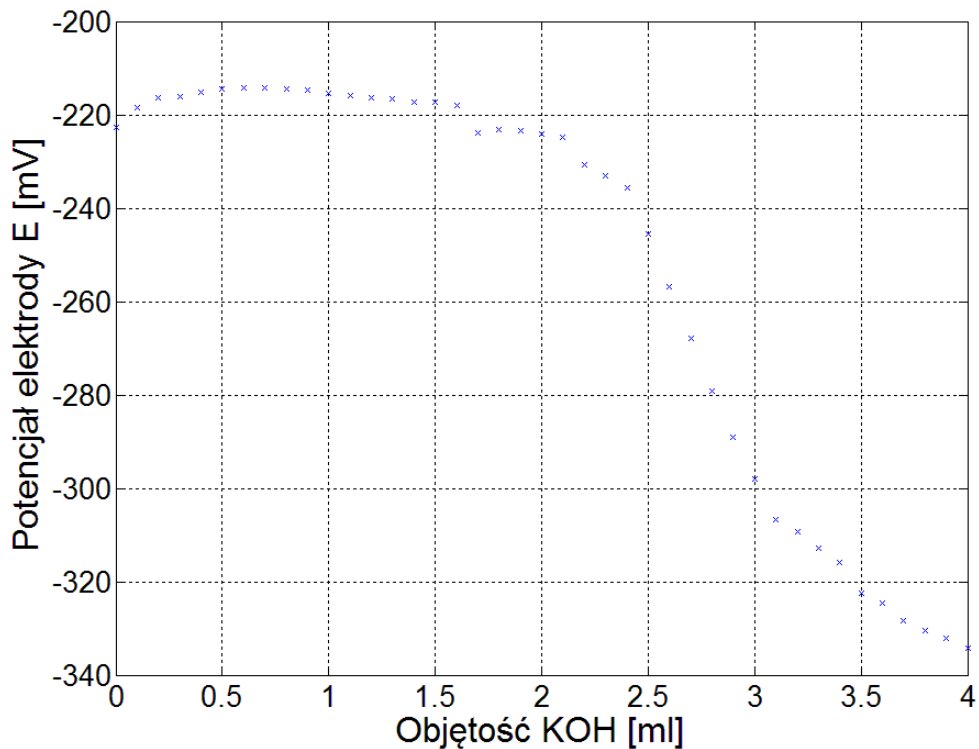
W celu wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania badanych próbek oleju wykorzystano metodę „pierwszej pochodnej”. Wykresy od 7.17 do 7.20 przedstawiają wyznaczony punkt przegięcia dla określonej objętości KOH badanych próbek oleju.



Rys. 7.14 Zależność potencjału elektrody próbki badanego oleju w stosunku do zawartości domieszek KOH podczas procesu miareczkowania dla świeżego oleju o zawartości fullerenów 300mg/l



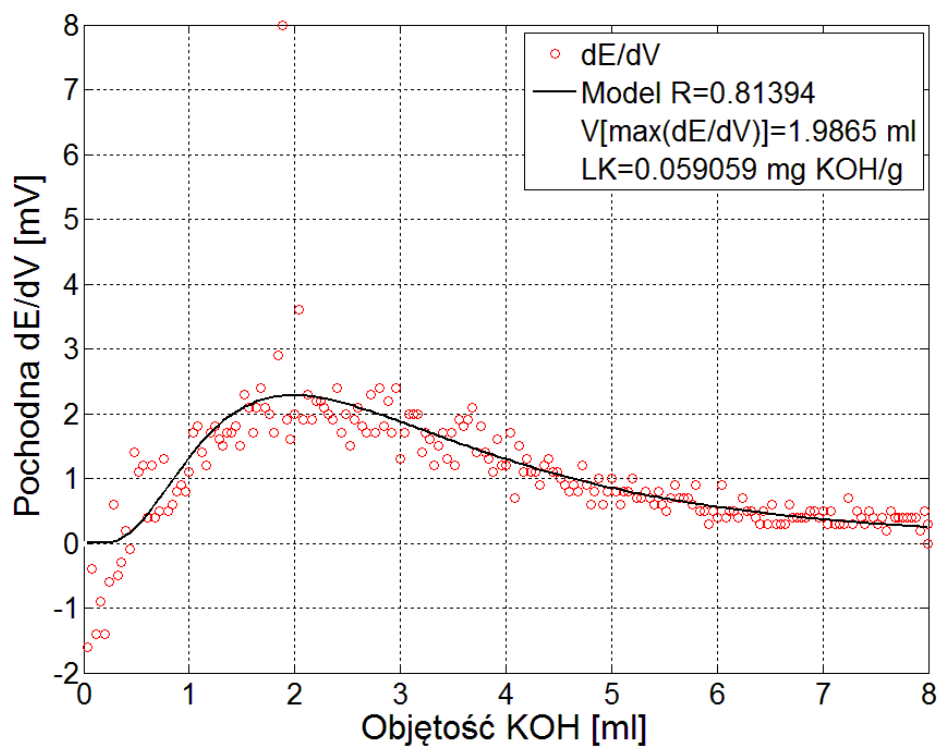
Rys. 7.15 Zależność potencjału elektrody próbki badanego oleju w stosunku do zawartości domieszek KOH podczas procesu miareczkowania dla oleju starzonego bez fullerenów



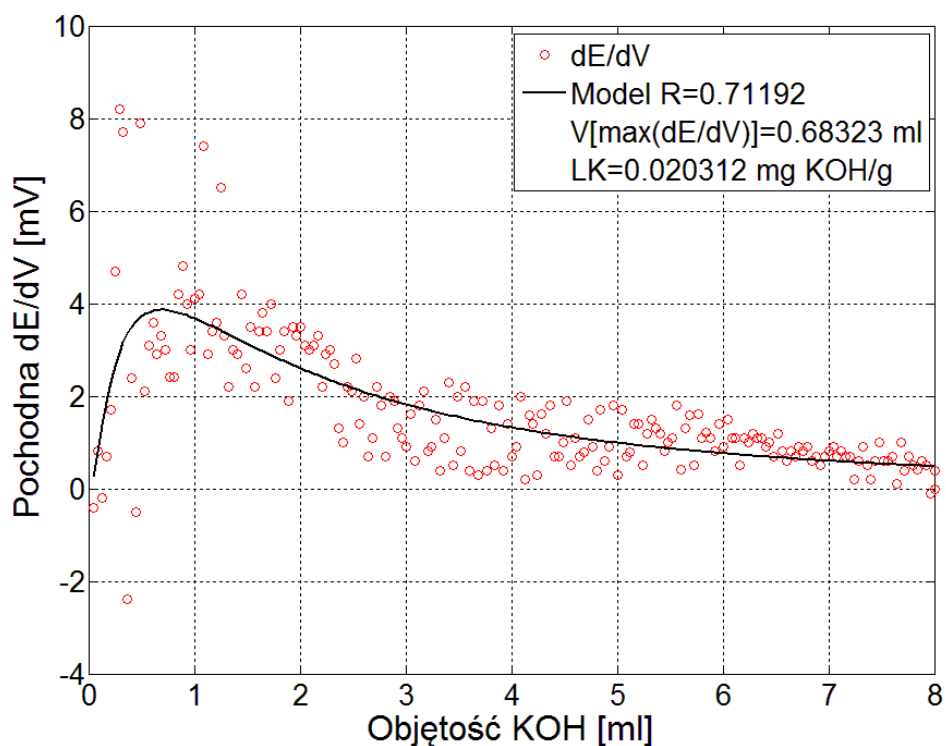
Rys. 7.16 Zależność potencjału elektrody próbki badanego oleju w stosunku do zawartości domieszek KOH podczas procesu miareczkowania dla oleju starzonego 144 godziny o zawartości fullerenów 300mg/l

Analizując próbki, wartość liczby kwasowej rośnie wraz ze wzrostem czasu starzenia, co jest normalnym efektem procesów utleniania. Jednak wyniki pokazują, że próbki, w których było stężenie fullerenów generalnie miały nieco niższą zawartość liczby kwasowej aniżeli próbki bez domieszek. Na rysunku 7.18 widzimy nieznaczne obniżenie liczby kwasowej ($LK = 0,020$ mg KOH/g) dla świeżego oleju z domieszką fullerenów w stosunku do oleju bez domieszek, zaprezentowanym na rysunku 7.17 ($LK = 0,059$ mg KOH/g). Podobną sytuację obserwujemy dla próbek starzonych 144 godziny. Próbka z domieszką fullerenów C_{60} (Rys. 7.20) ma mniejszą wartość liczby kwasowej ($LK = 0,084$).

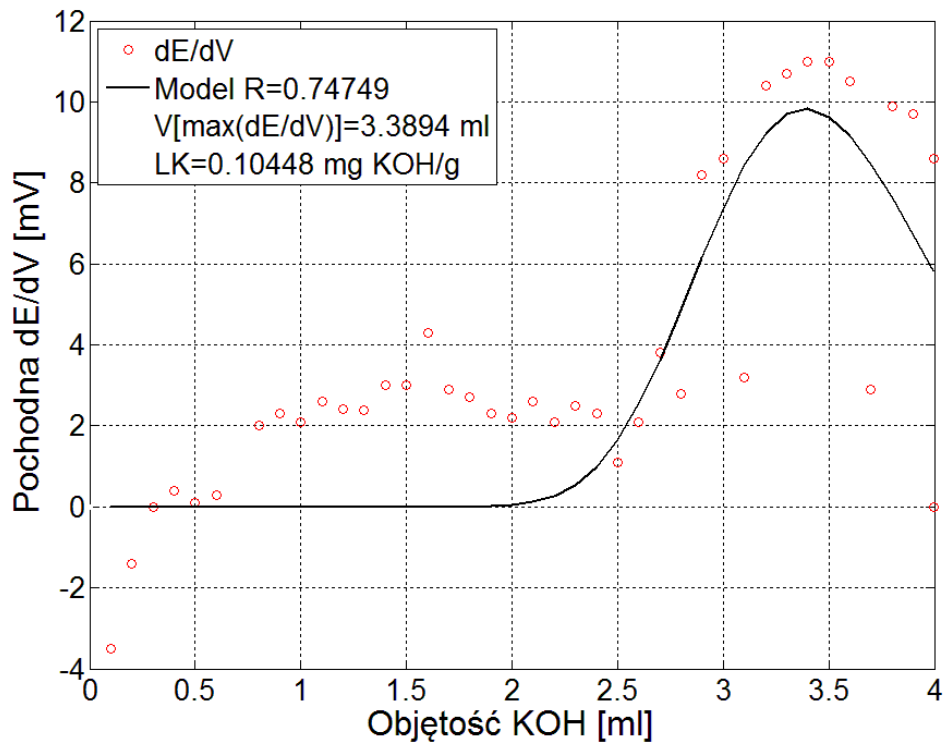
Graniczna norma wartości liczby kwasowej dla mineralnych olejów elektroizolacyjnych jest na poziomie 0,4 mg KOH/g. Żaden z badanych olejów nie przekroczył tej normy. Minimalne zmiany wartości liczby kwasowej próbek z domieszką fullerenów w stosunku do próbek bez domieszek mogą być spowodowane specyficznymi właściwościami fullerenów do funkcjonalizacji egoz- i endohedralnej oraz działaniem sił Van der Waalsa.



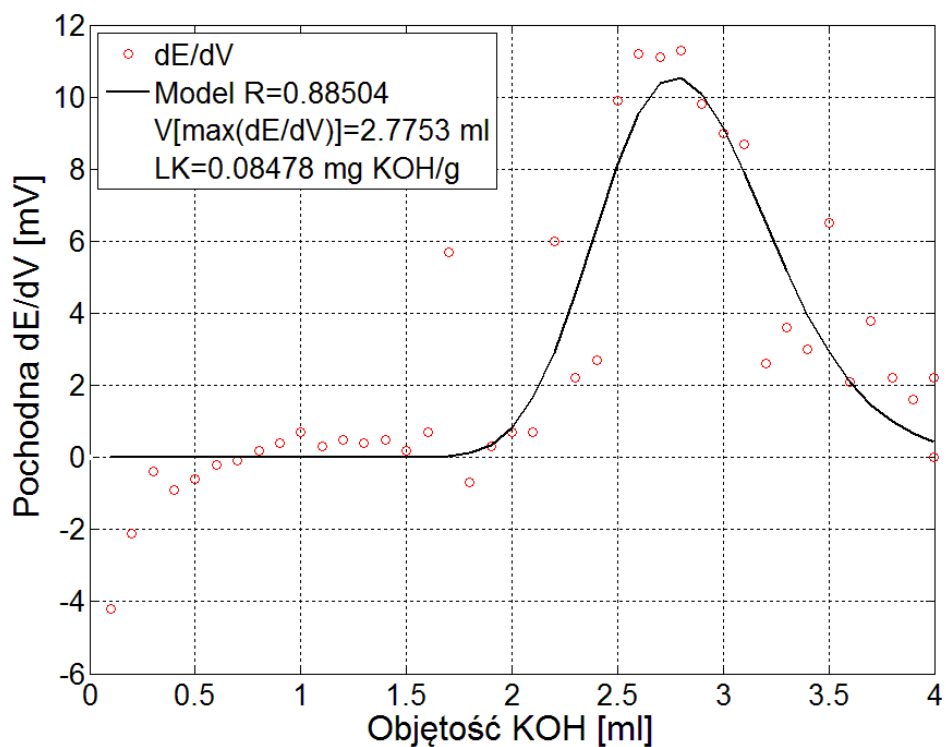
Rys. 7.17 Przebieg procesu wyznaczania punktu przegięcia metodą pierwszej pochodnej dla świeżego oleju bez domieszek fullerenów



Rys. 7.18 Przebieg procesu wyznaczania punktu przegięcia metodą pierwszej pochodnej dla świeżego oleju i zawartości stężeniu fullerenów 300mg/l



Rys. 7.19 Przebieg procesu wyznaczania punktu przegięcia metodą pierwszej pochodnej dla oleju starzonego 144 godziny bez domieszek fullerenów



Rys. 7.20 Przebieg procesu wyznaczania punktu przegięcia metodą pierwszej pochodnej dla oleju starzonego 144 godziny i stężeniu zawartości fullerenów 300mg/l

7.3 Podsumowanie

W rozdziale 7 przeanalizowano wpływ domieszek C_{60} na podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju elektroizolacyjnego, poddanego procesom utleniania zasymulowanym w warunkach laboratoryjnych.

Uzyskane wyniki pomiarów zawartości wody w oleju dowodzą, że wszystkie domieszkowane fullerenami próbki mają znacznie mniejszą zawartość wody niż próbki bez domieszek fullerenów. Wraz ze wzrostem zawartości stężenia domieszek C_{60} obserwujemy zmniejszenie absorpcji wody przez olej.

W przypadku liczby kwasowej przebadano tylko 4 próbki oleju, jednak otrzymane wyniki badań wskazują na brak znaczącego wpływu fullerenów na zawartość liczby kwasowej w oleju. Otrzymane wyniki ukazują nieznaczny spadek liczby kwasowej dla próbek z domieszkami fullerenów C_{60} , jednak jest to wynik na granicy błędów pomiaru.

8. Analiza właściwości elektroizolacyjnych starzonych próbek oleju mineralnego domieszkowanego fullerenami C₆₀

Celem badań było sprawdzenie skuteczności oddziaływania domieszek fullerenów C₆₀ na właściwości elektroizolacyjne oleju mineralnego. W celu wszechstronnego sprawdzenia aktualnego stanu oraz właściwości elektrycznych oleju, przeprowadzono następujące pomiary:

- napięcia przebicia,
- przenikalności elektrycznej względnej,
- współczynnika strat dielektrycznych,
- rezystywności.

Wybór powyższych właściwości jako determinanta określającego stopień utlenienia oraz przydatności oleju mineralnego do pracy, uzasadniony jest ich szerokim zastosowaniem w przemyśle oraz licznymi opracowaniami w literaturze dziedzinowej [92]. Wszystkie metody pomiarowe oraz obowiązujące normy zostały dokładnie opisane w rozdziale 5.

Wyniki oraz analizy przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w poniższym rozdziale.

8.1 Procedura pomiarowa napięcia przebicia w oleju mineralnym

Pomiar napięcie przebicia dla poszczególnych badanych próbek oleju wykonano przy pomocy urządzenia do wyznaczania napięcia przebicia firmy TWR. Warunki wykonania pomiaru napięcia przebicia cieczy izolacyjnej ujmuje Polska Norma PN-77/E-04408 (PN-85/C-04066), zgodnie z którą pomiar powinien być wykonany z pomocą iskiernika kulistego, w temperaturze otoczenia, napięciem przemiennym o częstotliwości 50Hz. W badaniu zastosowano 2,5 mm odstęp iskiernika kulistego.

Zgodnie z obowiązującą normą każda próba starzonego oleju wraz z domieszką fullerenów C₆₀ była badana sześciokrotnie. Jako wynik pomiarów napięcia przebicia U_p przyjęto średnią arytmetyczną oraz względne odchylenie standardowe V , w procentach, zgodnie z wzorami opisanymi w rozdziale 5 - *Metody i układy pomiarowe opisane w badaniach*.

Pomiary odbywały się według następującej procedury:

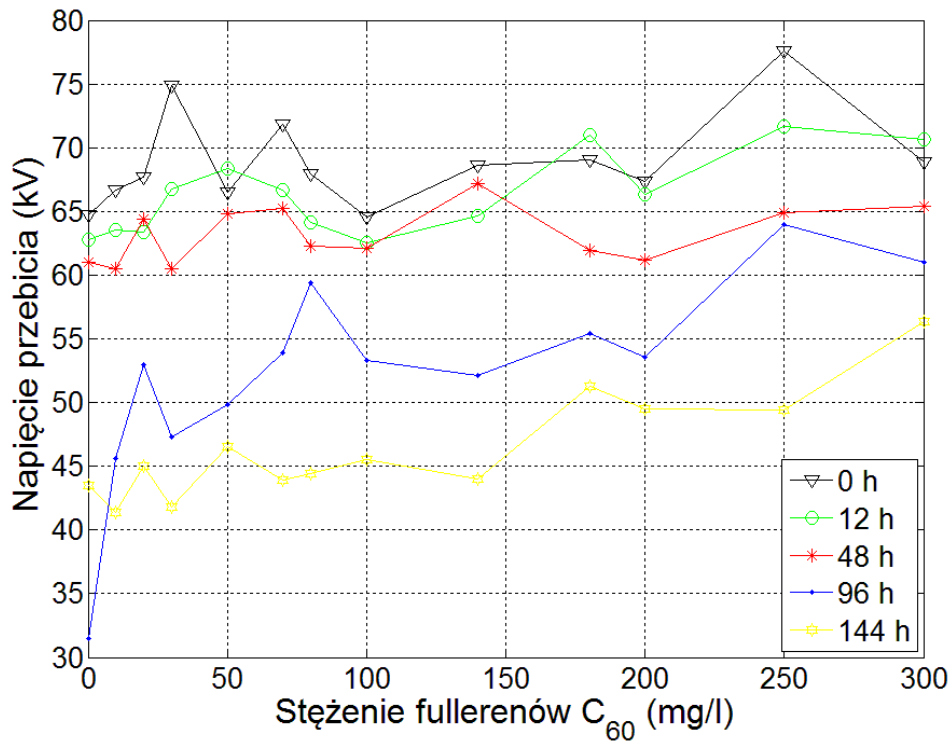
1. Przygotowanie elektrod pomiarowych (oczyszczenie, mycie odpowiednimi odczynnikami, suszenie).
2. Uzupełnienie naczynia pomiarowego badaną cieczą, uważając na powstające pęcherzyki powietrza.
3. Pozostawić badaną próbkę na kilka minut w celu stabilizacji.
4. Uruchomić urządzenie wykonujące pomiar napięcia przebicia.
5. Powtórzenie sześciokrotne pomiaru na jednej próbce
6. Wyznaczenie średniej arytmetycznej z wykonanych pomiarów

Wszystkie dane pomiarowe zostały zapisane na dysku twardym w celu dalszej obróbki i analizy.

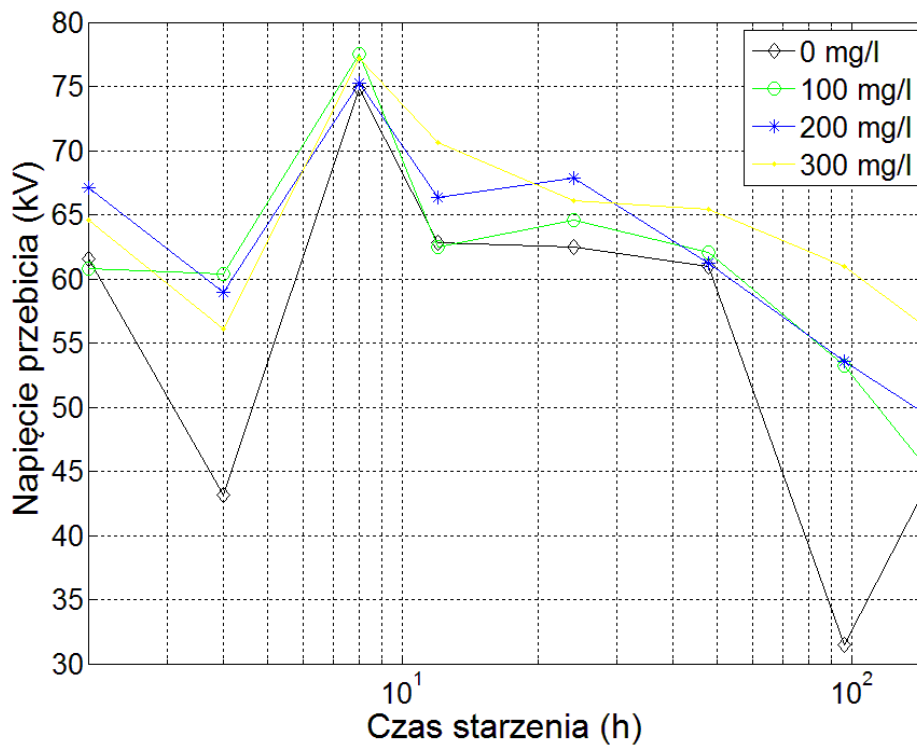
8.1.1 Badanie wartości napięcia przebicia dla starzonego oleju mineralnego domieszkowanego fullerenami C₆₀

Na rysunku 8.1 przedstawiono wyniki badań ukazujących zależność napięcia przebicia od zawartości domieszek fullerenów C₆₀ badanych próbek oleju dla różnych, wybranych czasów starzenia. Uzyskany rezultat pokazuje, że dla próbek oleju o niskim czasie starzenia, napięcie przebicia utrzymuje się na stosunkowo stałym poziomie w granicach od 60 do 70 kV. Dla olejów dłużej starzonych napięcie przebicia naturalnie maleje.

Wyniki przedstawione na rysunku 8.2, wyznaczone dla kilku przykładowych koncentracji pokazują, że czysty olej nie modyfikowany miał niższe wartości napięcia przebicia od próbek oleju domieszkowanych fullerenami.

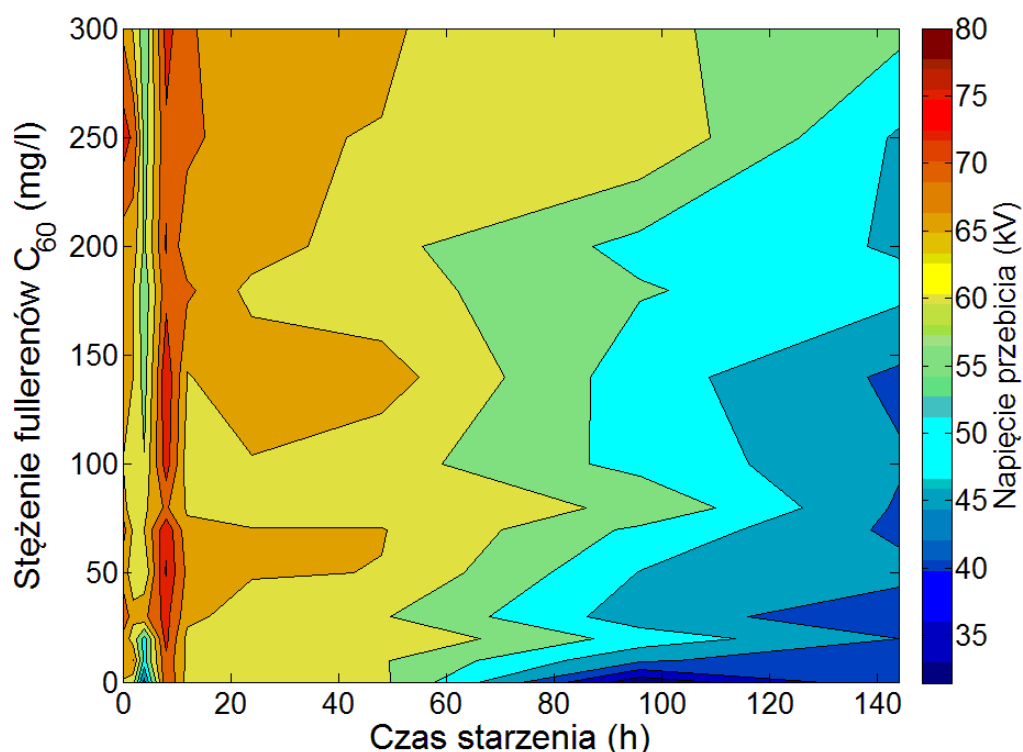


Rys. 8.1 Zależność napięcia przebicia od stężenia domieszek fullerenów C_{60} dla wybranych próbek oleju o różnym czasie starzenia



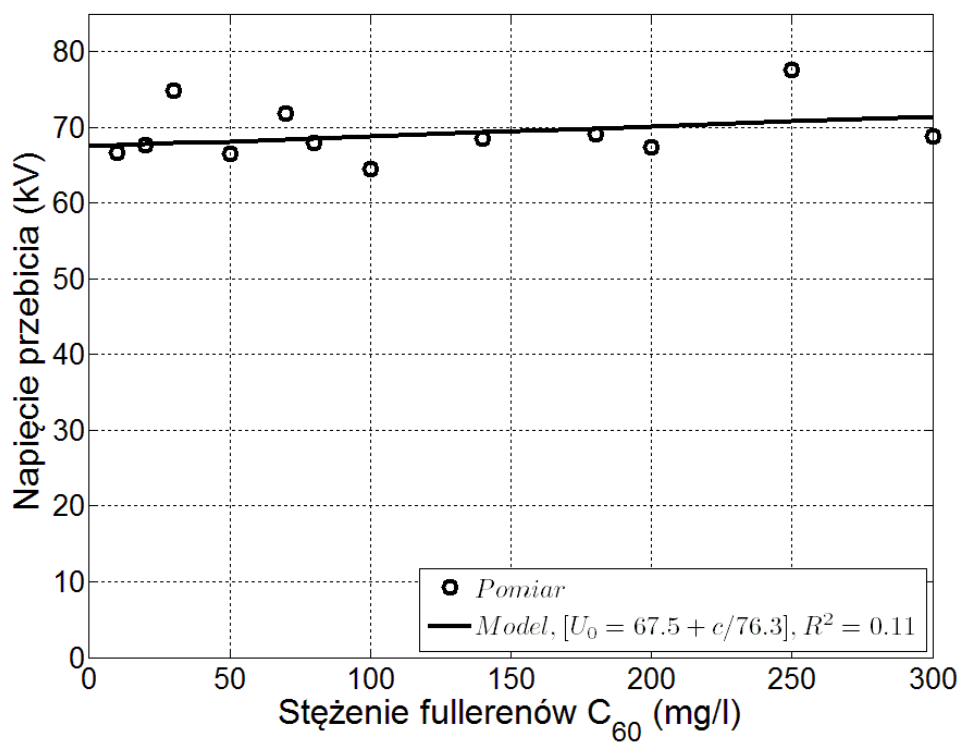
Rys. 8.2 Zależność napięcia przebicia od czasu starzenia dla próbek oleju o różnym stężeniu fullerenów C_{60}

Rysunek 8.3 przedstawia rozkład, który uwzględnia zależności napięcia przebicia dla wszystkich 162 próbek o różnorodnym czasie starzenia i różnej koncentracji. Pola jaśniejsze oznaczają niższe wartości napięcia przebicia a więc pogorszenie jego właściwości elektrycznych. Linie na wykresie wskazują interpolowane izoliny o równych napięciach. Górna część wykresu jest znacznie ciemniejsza zwłaszcza po prawej stronie, a to oznacza, że olej z dodatkiem fullerenów o większym stężeniu ma generalnie większe wartości napięcia przebicia.

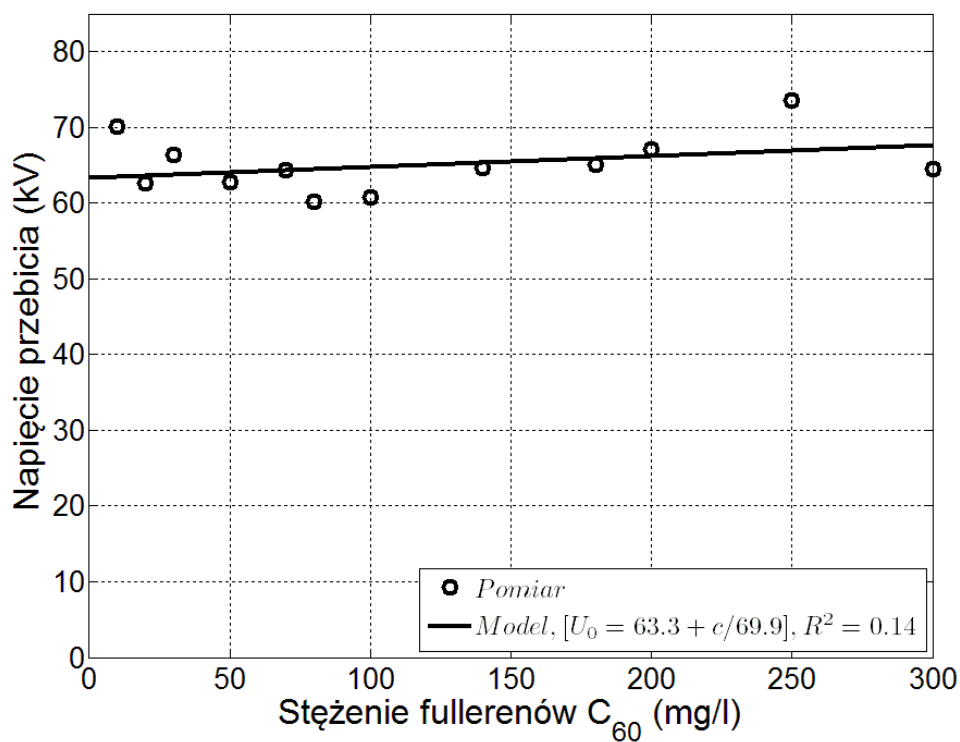


Rys. 8.3 Zależność napięcia przebicia dla wszystkich przebadanych próbek w zależności od czasu starzenia oraz stężenia fullerenów

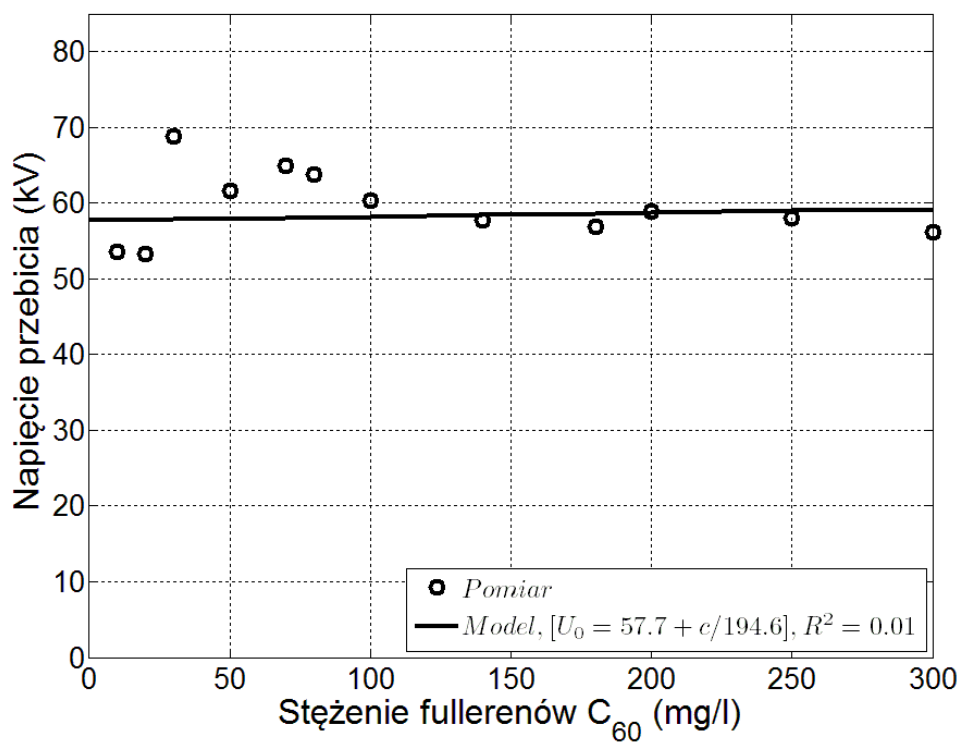
Dla głębszej analizy tych zależności na rysunkach od 8.4 do 8.12 przedstawiono zależności napięcia przebicia od stężenia fullerenów dla dziewięciu przebadanych czasów starzenia. Odpowiednio było to dla: oleju świeżego, oleju starzonego przez 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96 i 144 godziny. Dla stężeń z zakresu od olejów bez domieszek fullerenów 0 mg/l do olejów z maksymalnym stężeniem fullerenów 300 mg/l.



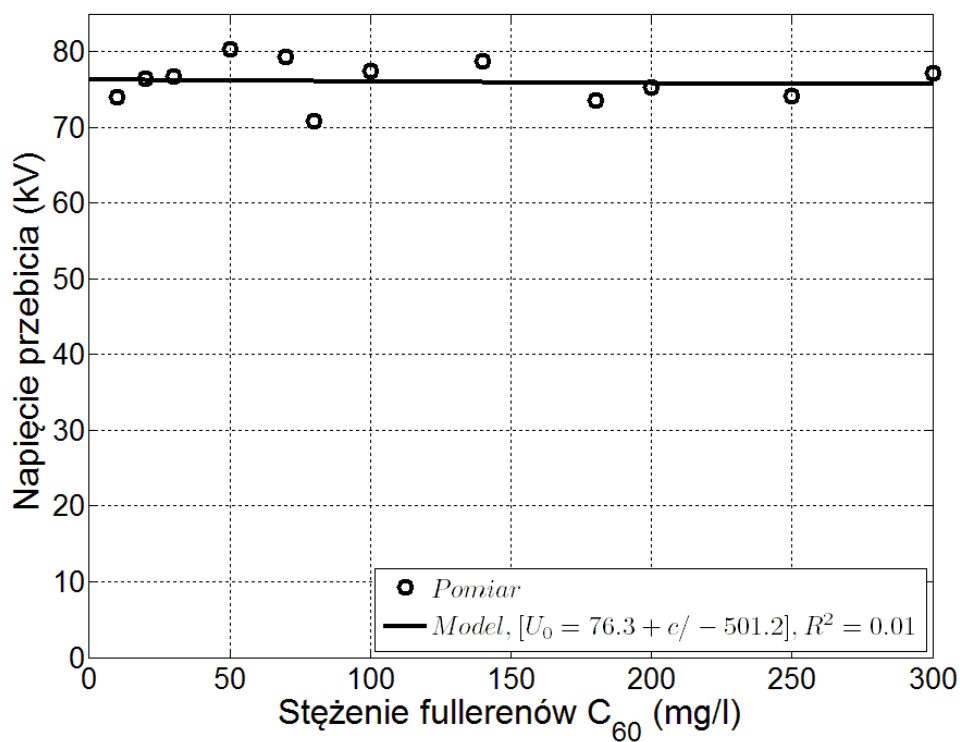
Rys. 8.4 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla świeżego oleju



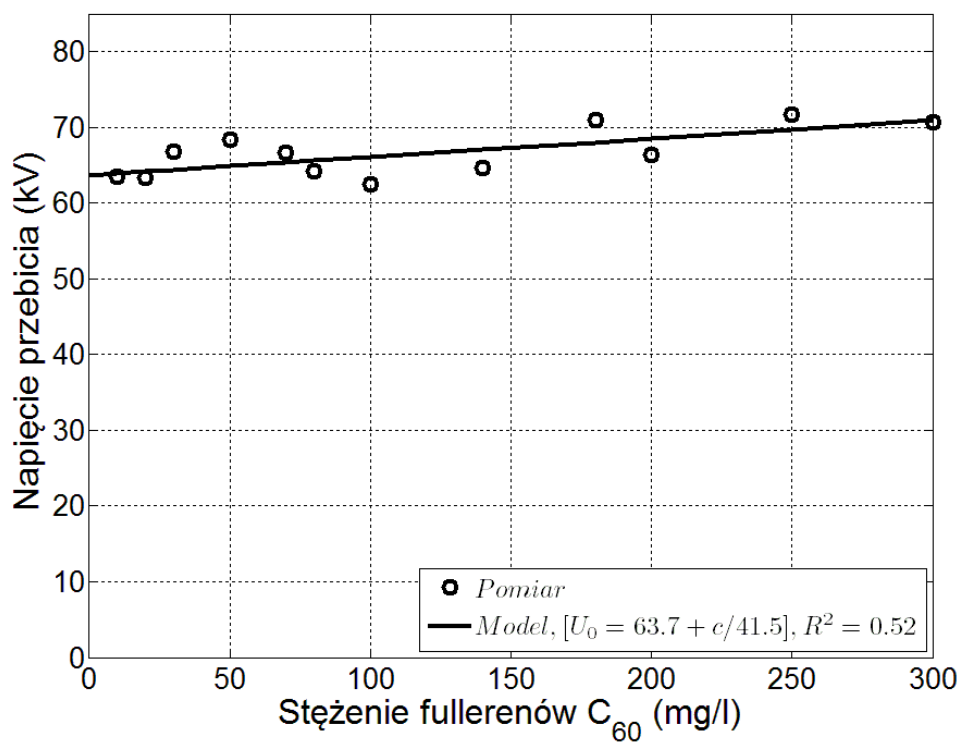
Rys. 8.5 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 2 godziny



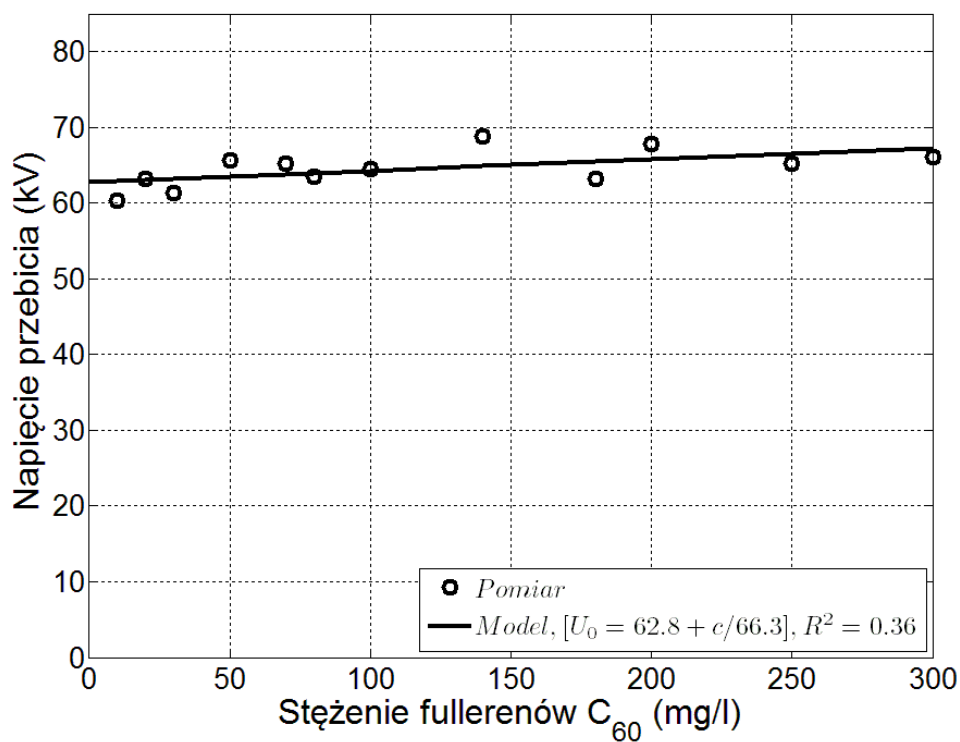
Rys. 8.6 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 4 godziny



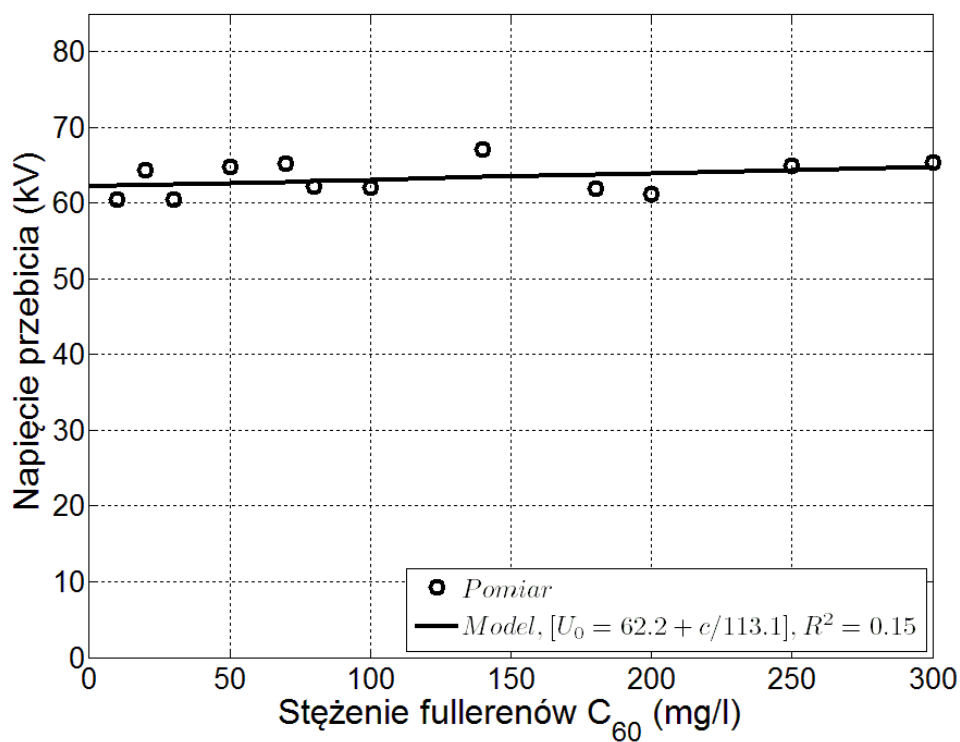
Rys. 8.7 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 8 godzin



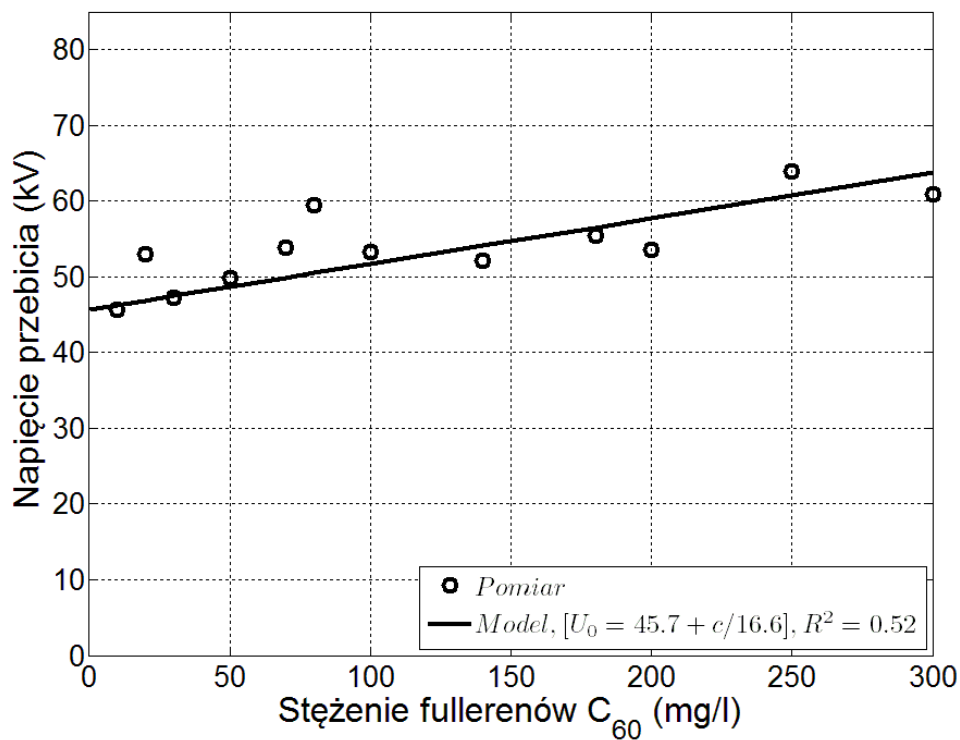
Rys. 8.8 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 12 godzin



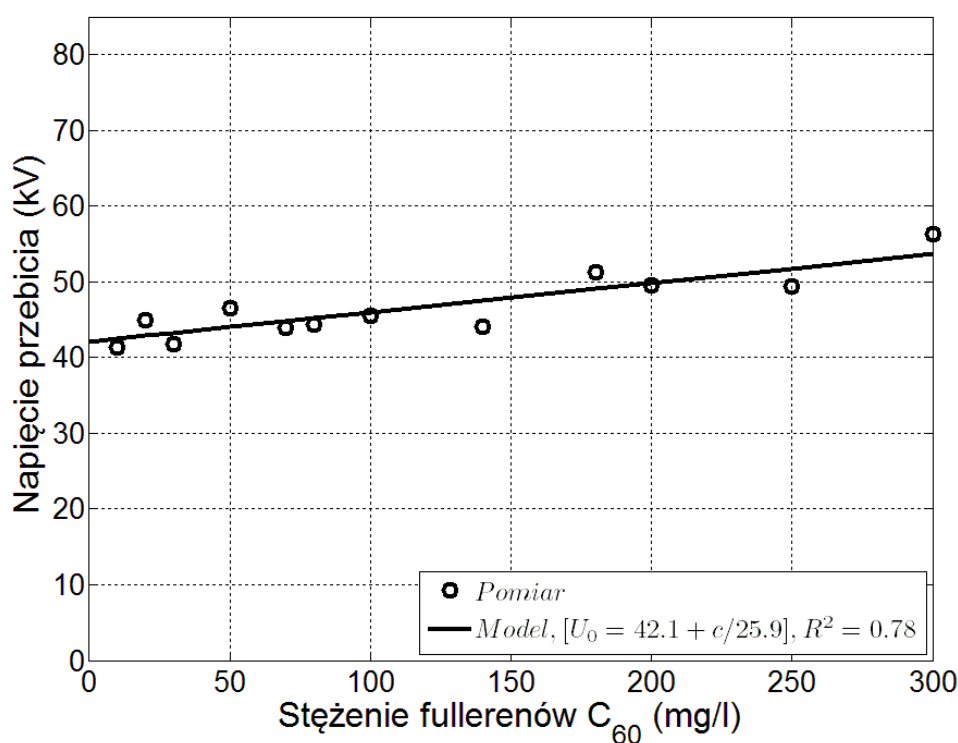
Rys. 8.9 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 24 godziny



Rys. 8.10 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 48 godzin



Rys. 8.11 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 96 godzin



Rys. 8.12 Wartość napięcia przebicia oleju domieszkowanego fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 144 godziny

Uzyskane wyniki pomiarów napięcia przebicia oleju domieszkowanego C₆₀ w całym zakresie starzonych próbek wykazują wzrost napięcia przebicia dla próbek oleju domieszkowanego fullerenami w stosunku do próbek bez domieszek lub o małym stężeniu.

O ile dla oleju świeżego przebieg wykresu (Rys. 8.4) pokazuje tylko nieznaczny trend wzrostowy (w granicach błędu), to dla dłuższych czasów utleniania (96 oraz 144 godziny przedstawionych na rysunkach 8.11 i 8.12) wskazuje na dość duży przyrost napięcia przebicia, zwiększający się wraz ze wzrostem stężenia fullerenów.

8.2 Procedura pomiarowa wyznaczania wartości przenikalności elektrycznej względnej oraz współczynnika stratności dielektrycznej tgδ

Współczynnik stratności dielektrycznej tgδ oraz wartość przenikalności elektrycznej względnej były mierzone w tym samym układzie, w standardowym kondensatorze trójelektrodowym zgodny z normą PN-84/E-04409 dokładnie przedstawiony w rozdziale 5. Wartości mierzono w przedziale częstotliwości od 20Hz do 2MHz, w

temperaturze pokojowej 23°C. W poniższej pracy przedstawiono i omówiono wynik dla częstotliwości 50Hz.

Pomiary odbywały się według następującej procedury:

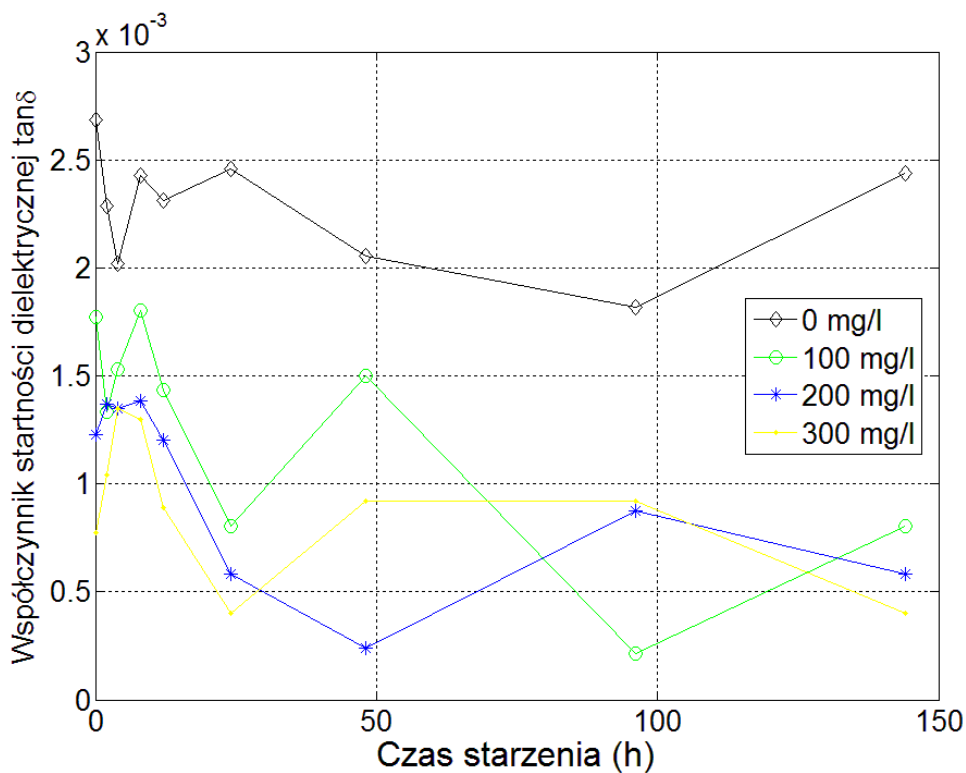
1. Przygotowanie elektrody pomiarowej (oczyszczenie, mycie odpowiednimi odczynnikami, suszenie).
2. Uzupełnienie naczynia pomiarowego badanym olejem, uważając na powstające pęcherzyki powietrza.
3. Poruszenie naczyniem w celu wymieszania oleju
4. Powtórzenie dwukrotnie pomiaru na jednej próbce
5. Wyznaczenie średniej arytmetycznej z wykonanych pomiarów

Wszystkie dane pomiarowe zostały zapisane na dysku twardym w celu dalszej obróbki i analizy.

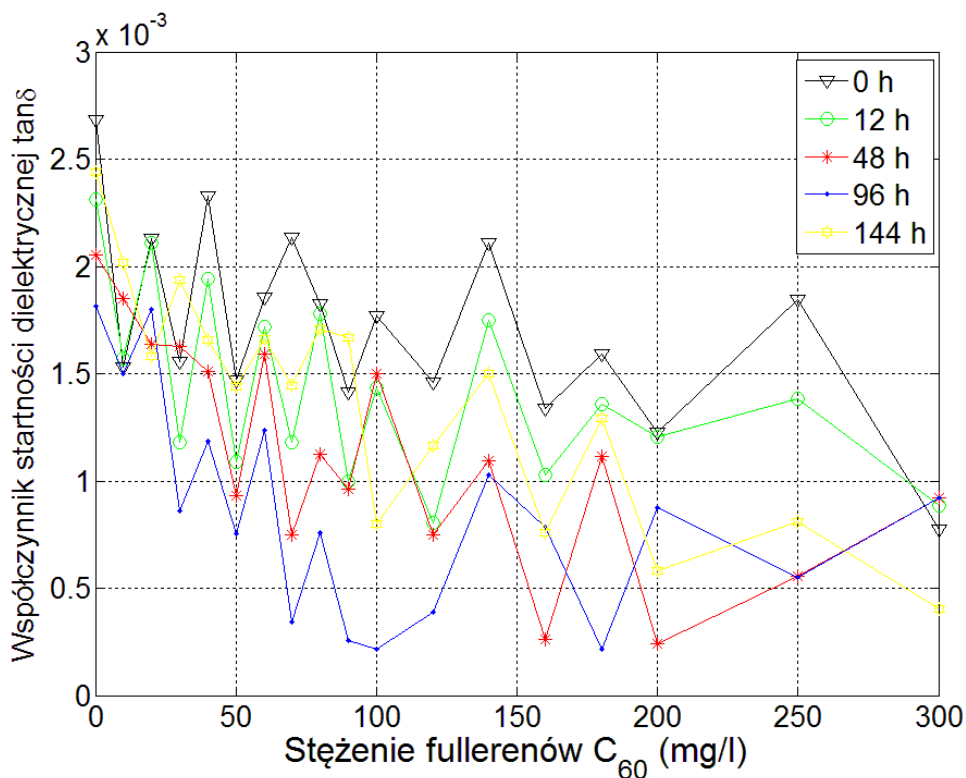
8.2.1 Pomiar współczynnika stratności dielektrycznej $\text{tg}\delta$

Na rysunku 8.13 przedstawiono zmiany współczynnika stratności dielektrycznej dla zwiększającego się czasu starzenia. Wyniki przedstawiono dla różnych stężeń fullerenów. Wykres pokazuje, że zmniejsza się wartość tangensa delta dla wszystkich próbek z dodatkiem C_{60} .

Na rysunku 8.14 przedstawiono przebiegi stratności dielektrycznej w zależności od koncentracji C_{60} dla pięciu wybranych czasów starzenia. Zaczynając od roztworu ze świeżym olejem do roztworu o najdłuższym czasie starzenia 144 godziny. Wykres pokazuje, że tangens delta osiągnął wartości mniejsze około 2 krotnie dla próbek o stężeniu większym niż 100 mg/l.

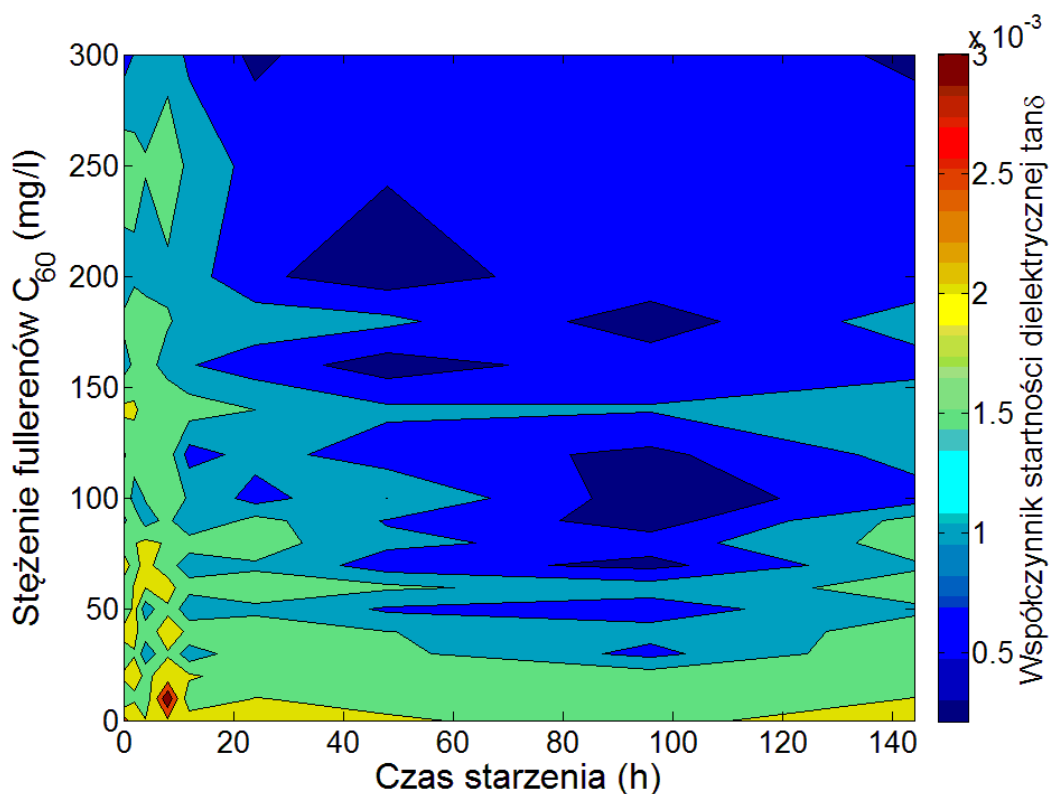


Rys. 8.13 Zależność współczynnika stratności dielektrycznej $\tan\delta$ od czasu starzenia dla próbek oleju o różnym stężeniu fullerenów C_{60}



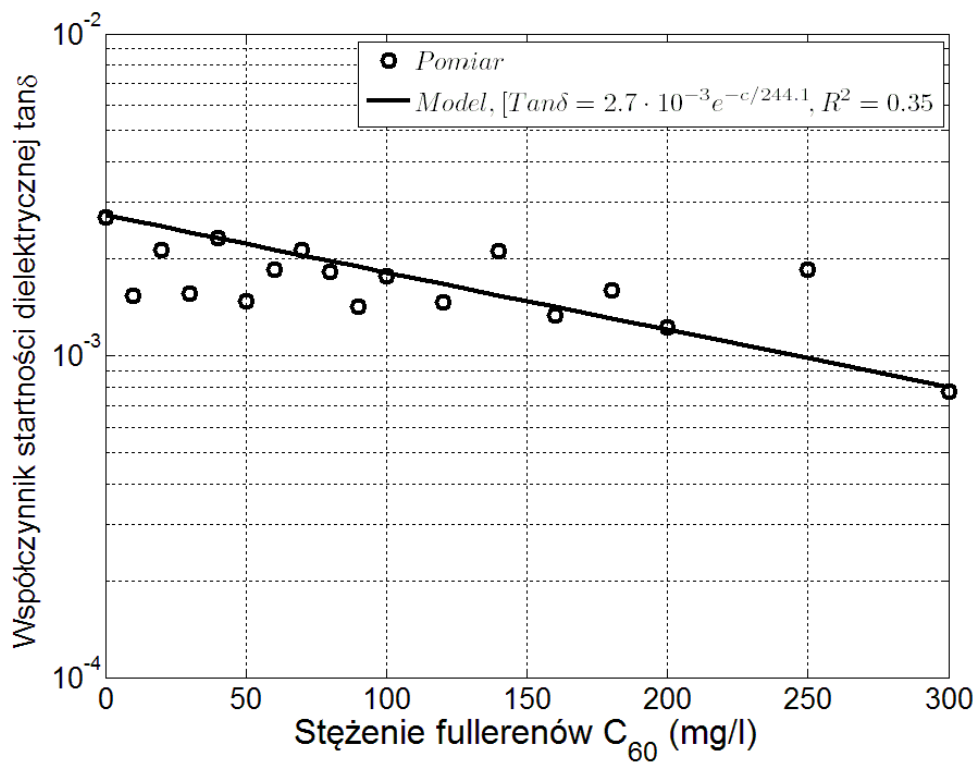
Rys. 8.14 Zależność współczynnika stratności dielektrycznej $\tan\delta$ od stężenia domieszek fullerenów C_{60} dla wybranych próbek oleju o różnym czasie starzenia

Rysunek 8.15 przedstawia rozkład, który uwzględnia współczynnik tangens delta dla wszystkich 162 przebadanych próbek o różnorodnym czasie starzenia i różnej koncentracji C_{60} . Pola ciemniejsze oznaczają niższy współczynnik stratności dielektrycznej, więc polepszają jego właściwości elektryczne. Górna część wykresu jest znacznie ciemniejsza, a to oznacza, że domieszki fullerenów powyżej 100mg/l poprawiają własności elektryczne badanego oleju.

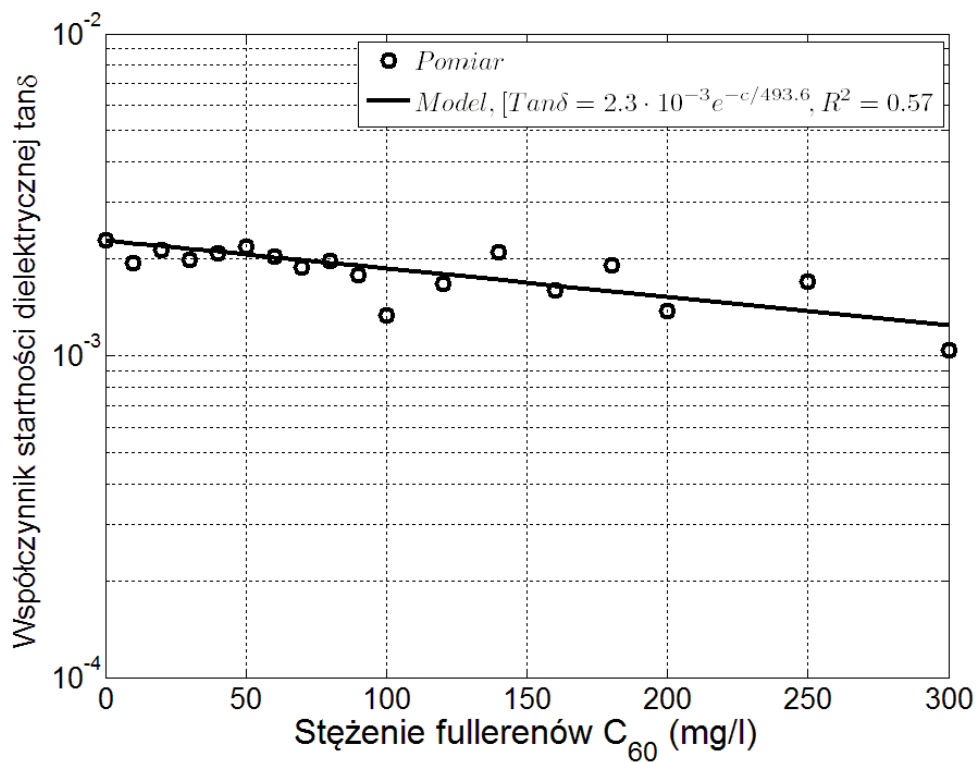


Rys. 8.15 Zależność współczynnika stratności dielektrycznej $tg\delta$ dla wszystkich przebadanych próbek w relacji do czasu starzenia i stężenia fullerenów

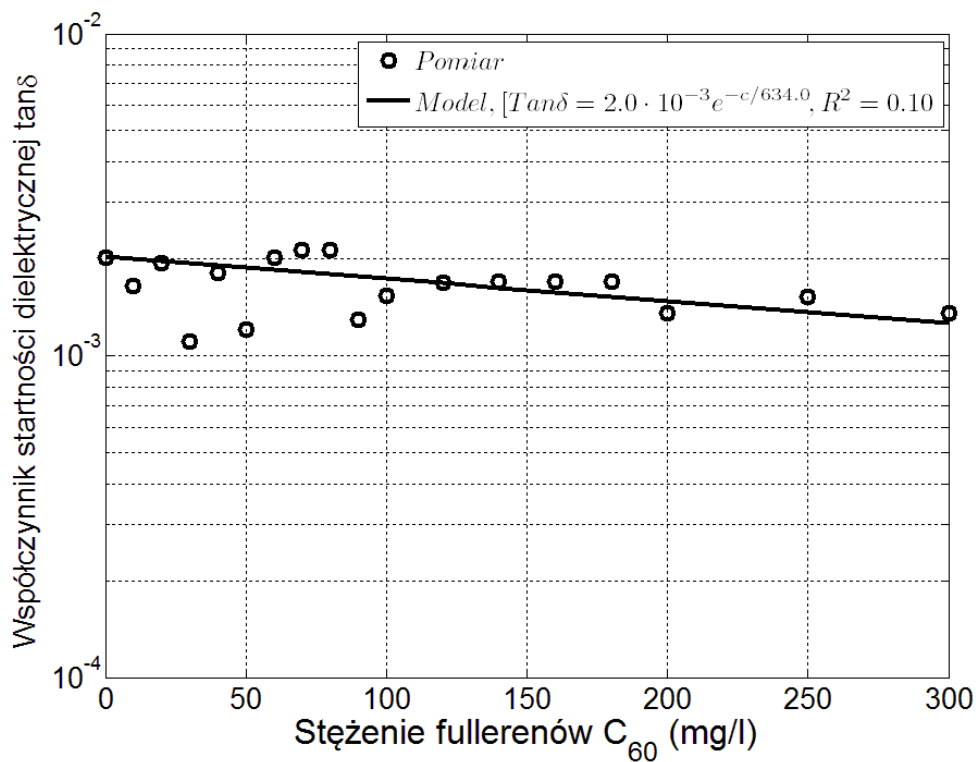
W celu zobrazowania tych zależności na rysunkach od 8.16 do 8.24 przedstawiono koligacje współczynnika stratności dielektrycznej w stosunku do stężenia fulerenów dla dziewięciu przebadanych czasów starzenia. Odpowiednio było to dla: oleju świeżego, oleju starzonego przez 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96 i 144 godziny. Dla stężeń z zakresu od olejów bez domieszek fullerenów 0 mg/l do olejów z maksymalnym stężeniem fullerenów sięgającym 300 mg/l.



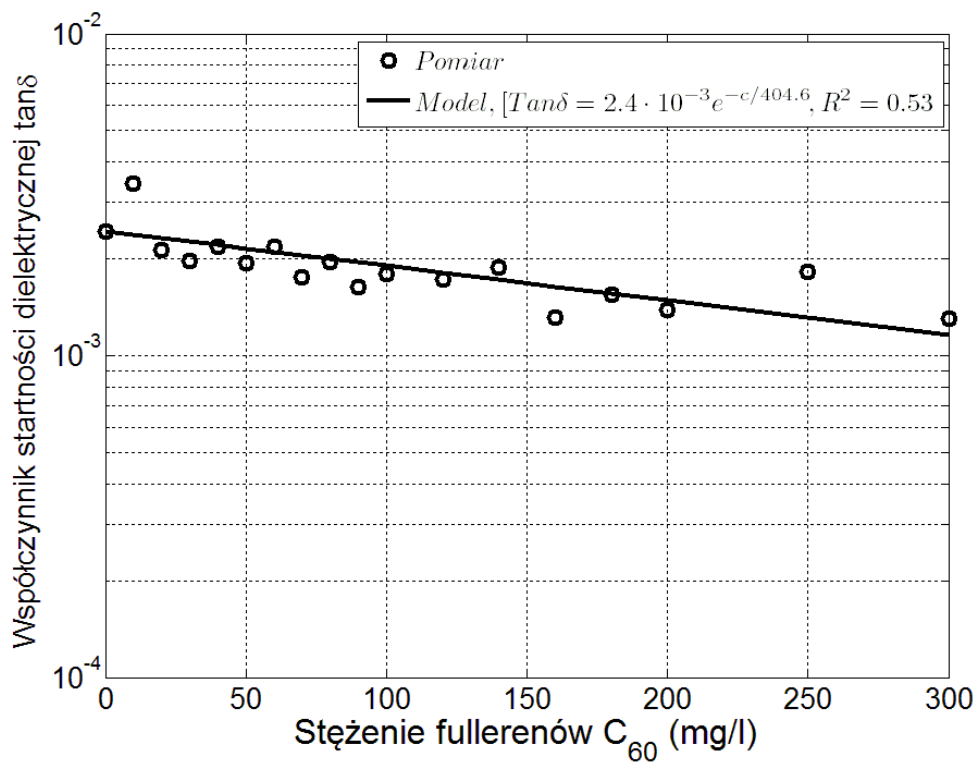
Rys. 8.16 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla świeżego oleju



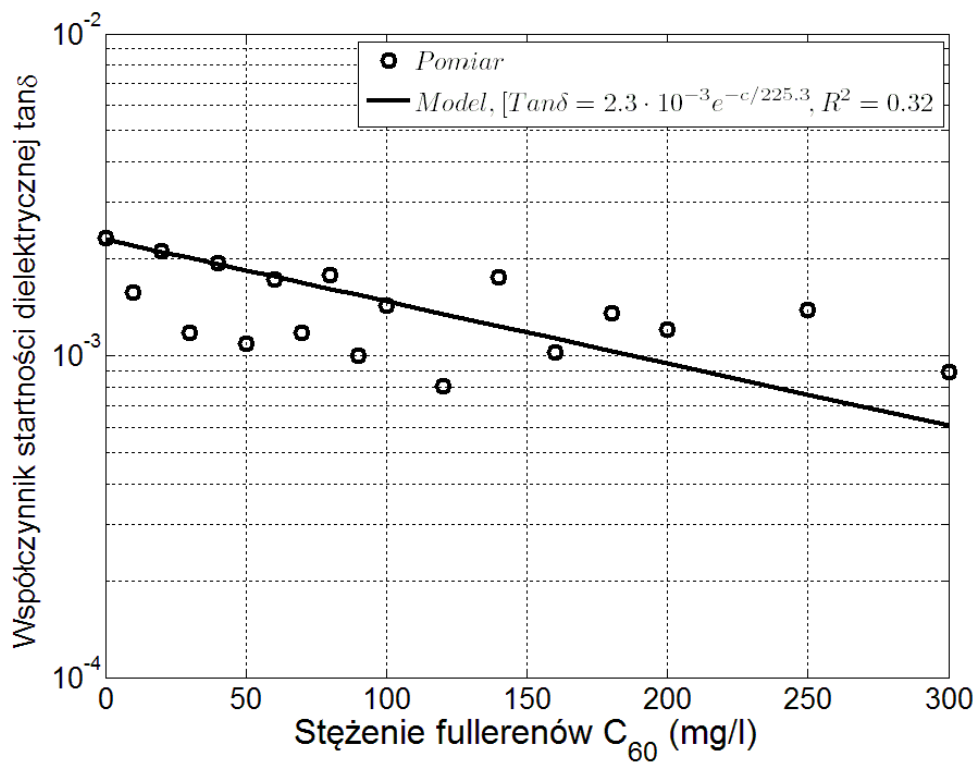
Rys. 8.17 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 2 godziny



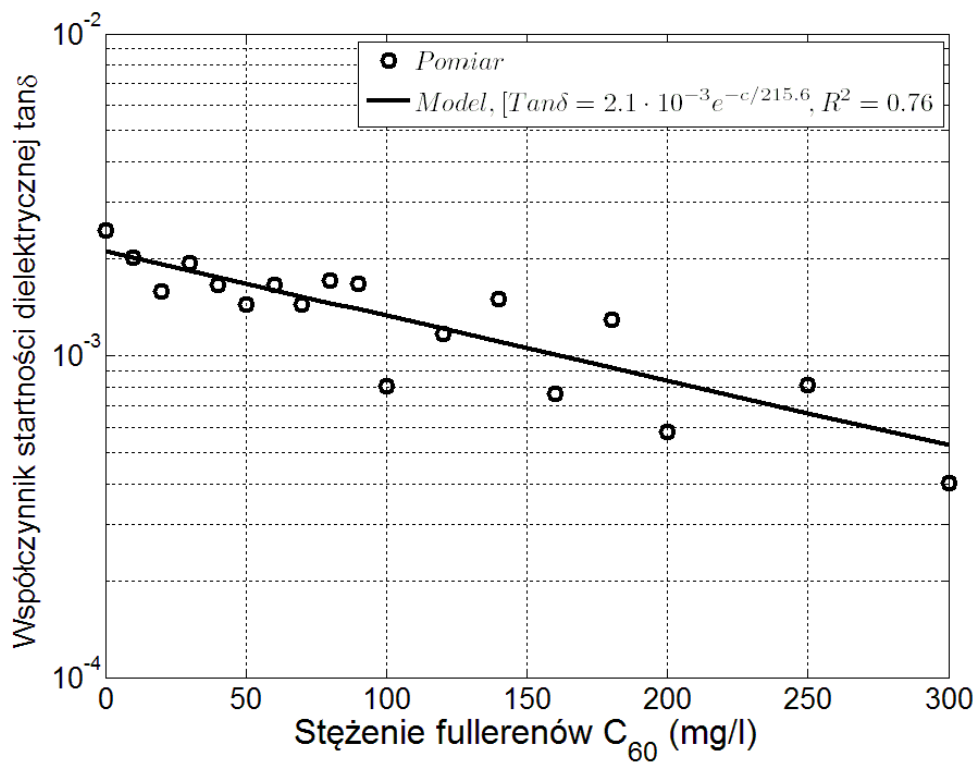
Rys. 8.18 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 4 godziny



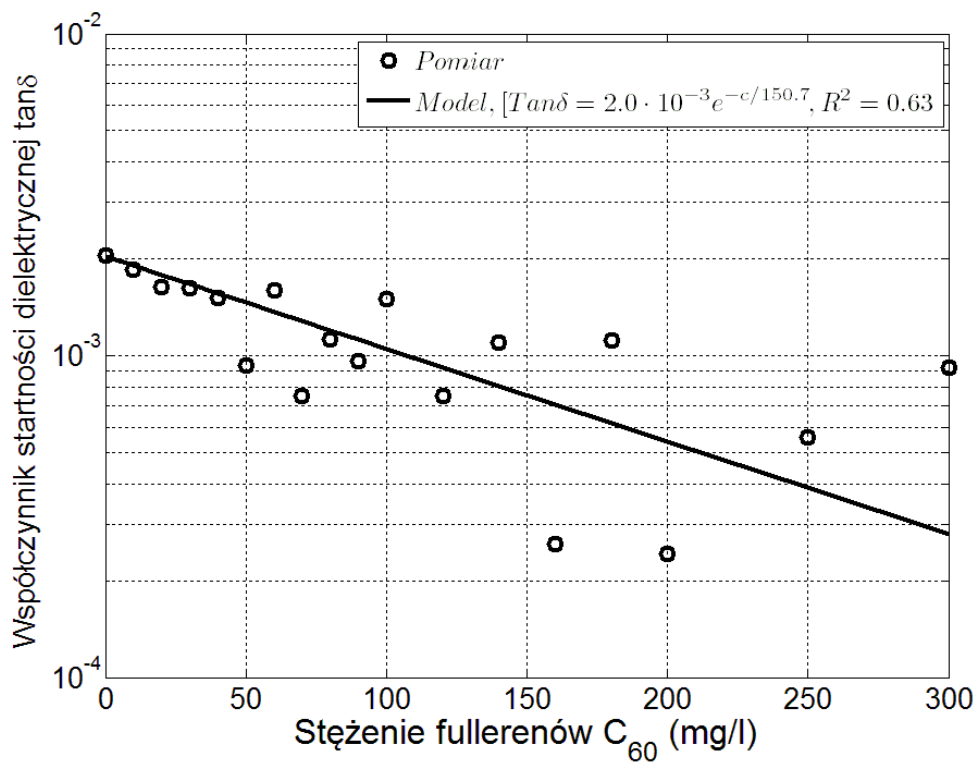
Rys. 8.19 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 8 godzin



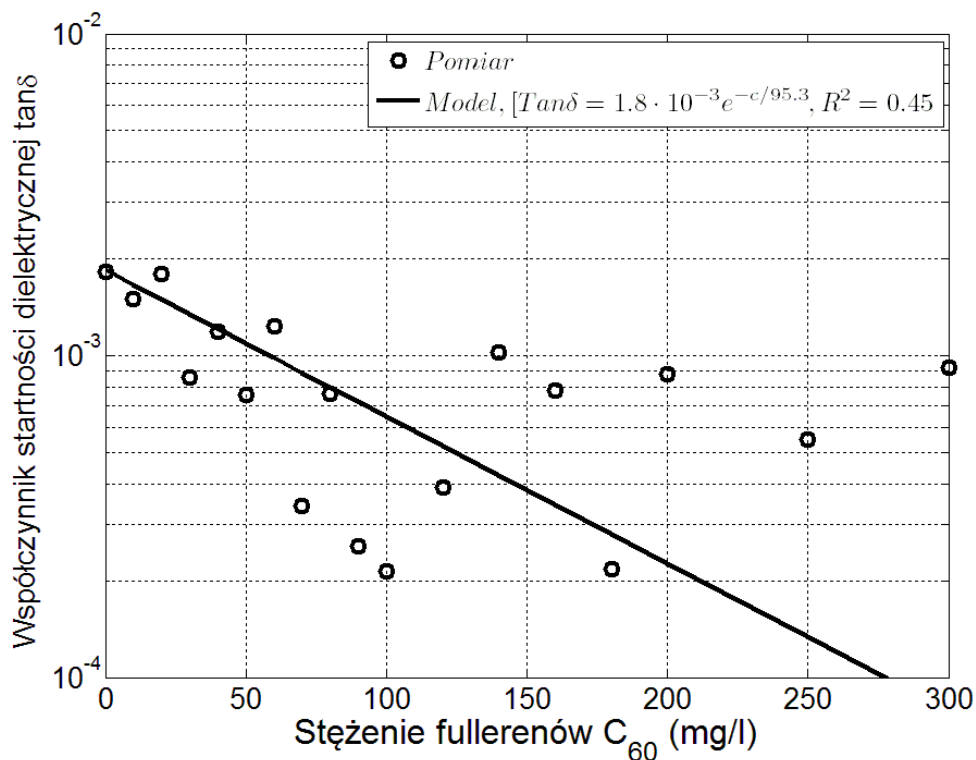
Rys. 8.20 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 12 godzin



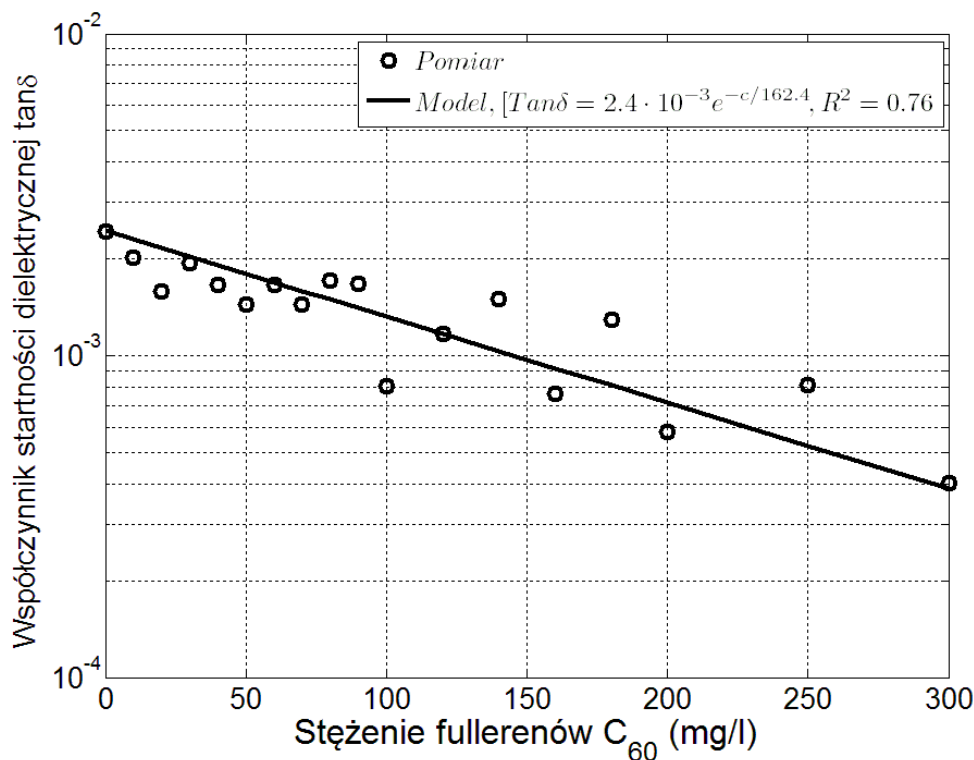
Rys. 8.21 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 24 godzin



Rys. 8.22 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 48 godzin



Rys. 8.23 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\tan \delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 96 godziny

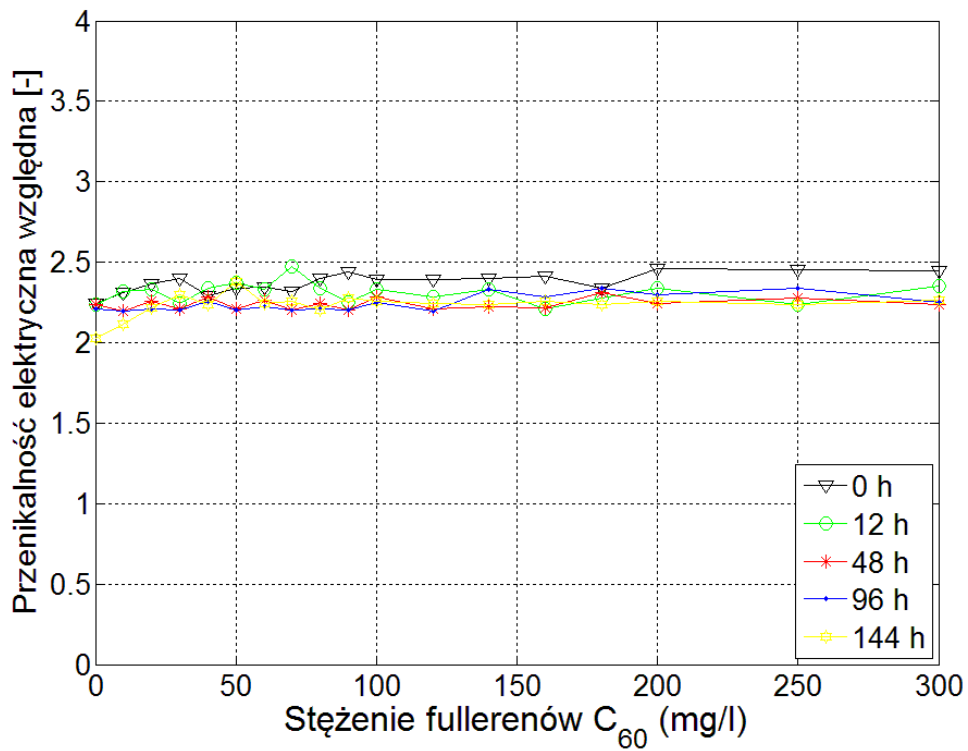


Rys. 8.24 Wartość współczynnika stratności dielektrycznej $\text{tg}\delta$ oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 144 godziny

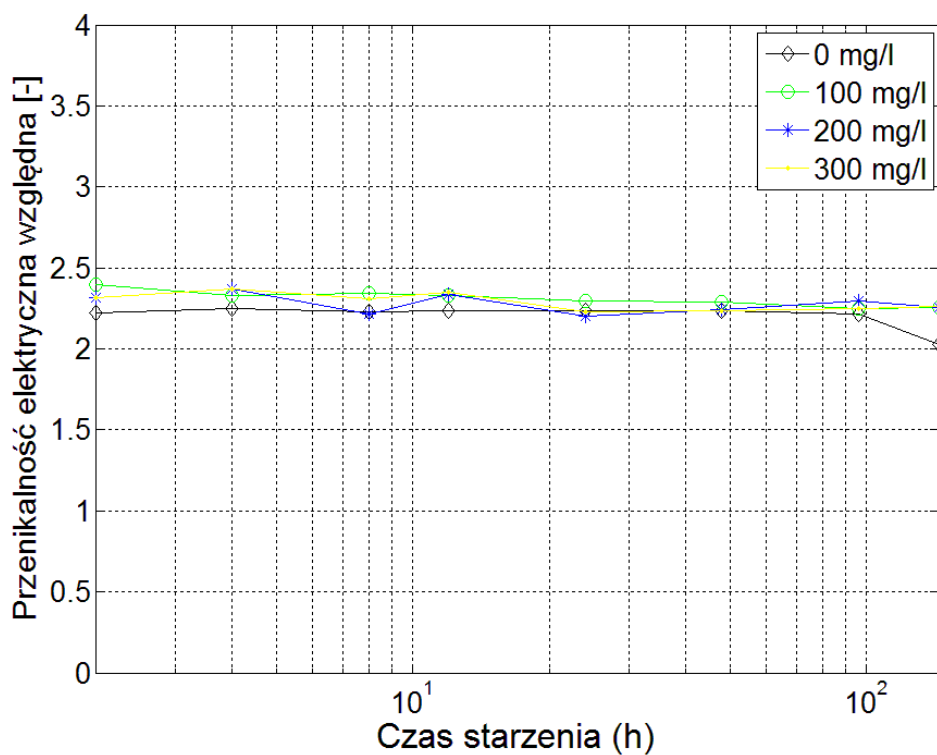
Dla czystego, niestarzonego roztworu (Rys. 8.16), występuje nieznaczna tendencja opadająca modelu. Dla starzonego roztworu (Rys. 8.24) występuje dość wyraźna tendencja opadająca o charakterze wykładniczym. Przedstawione wybrane rezultaty pokazują, że $\text{tg}\delta$ jest mniejszy dla olejów modyfikowanych domieszkami fullerenów C_{60} w porównaniu z olejami niemodyfikowanymi. Podobne rezultaty uzyskano dla wszystkich pośrednich czasów starzenia od 0 do 144 godzin starzenia.

8.2.2 Pomiar wartości przenikalności względnej

Na rysunkach 8.25 oraz 8.26 przedstawiono zmiany przenikalności elektrycznej względnej w stosunku do wzrostu zawartości domieszek fullerenów oraz zmiany czasu starzenia wybranych próbek. Niezależnie od czasu starzenia i od stężenia fullerenów wartość ta pozostaje stała na poziomie ok. 2.3. Jest to dosyć zaskakujące zważywszy na duże zmiany stratności dielektrycznej oraz rezystywności.



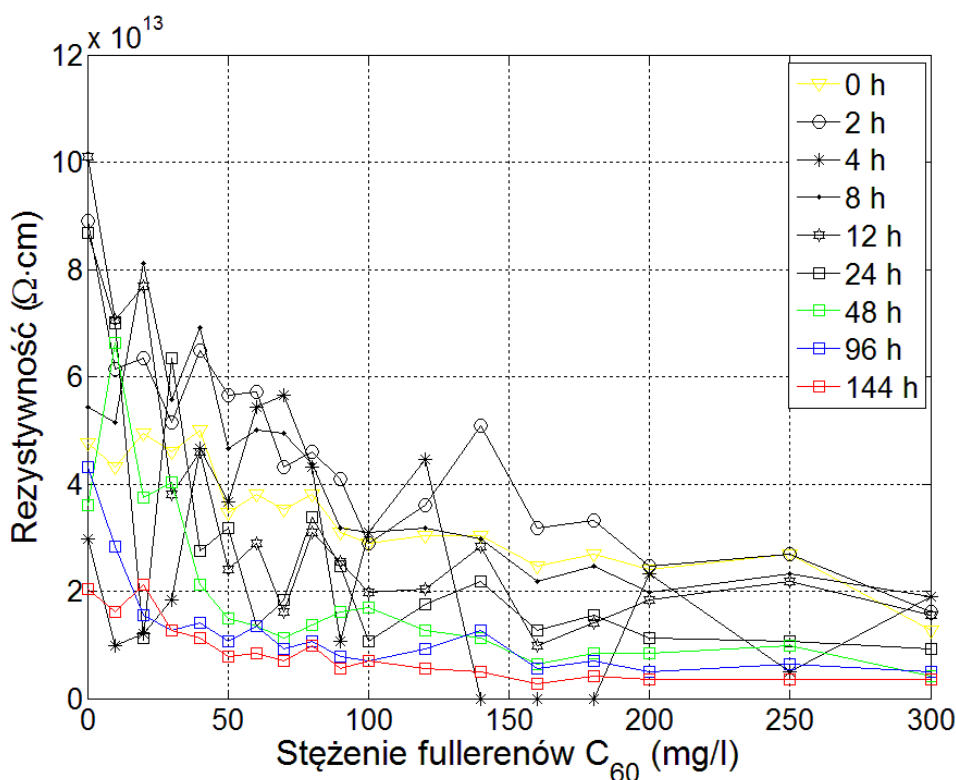
Rys. 8.25 Zależność przenikalności elektrycznej względnej od stężenia domieszek fullerenów C₆₀ dla wybranych próbek oleju o różnym czasie starzenia



Rys. 8.26 Zależność przenikalności elektrycznej względnej od czasu starzenia dla różnych stężeń fullerenów C₆₀

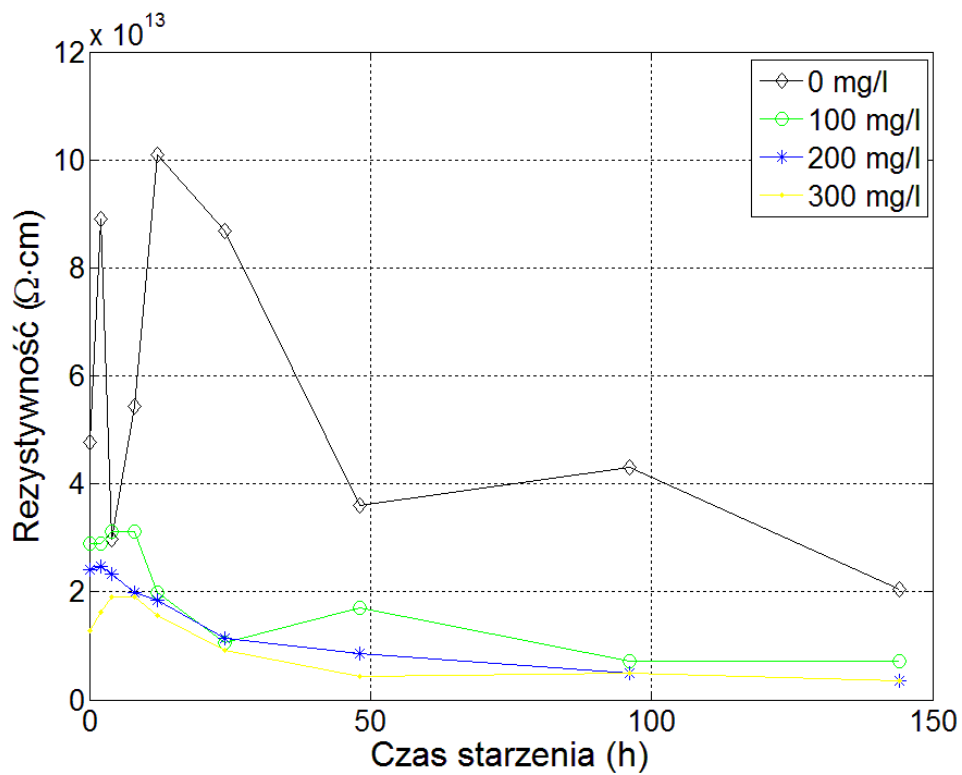
8.3 Badanie rezystywności

Jako ostatni parametr przebadano rezystywność przygotowanych próbek oleju mineralnego. Na wykresie 8.27 przedstawiono zależności rezystywności od stężenia fullerenów dla różnych czasów starzenia. Analizując otrzymane wyniki obserwujemy generalną tendencję malejącą co nie jest korzystną cechą.

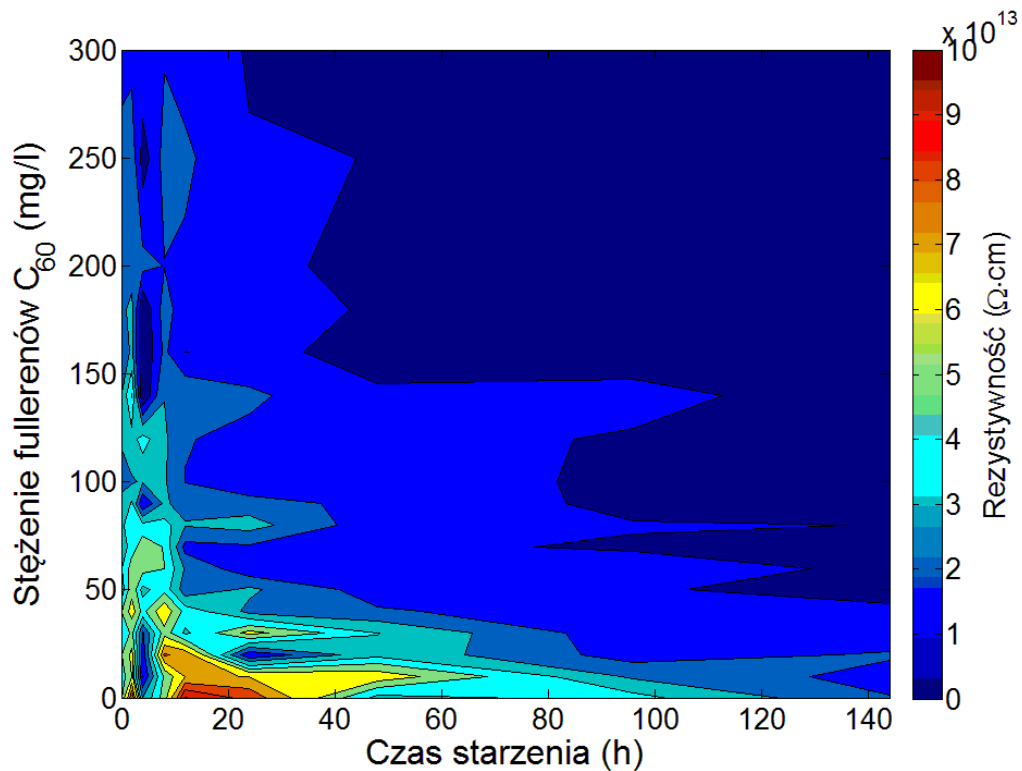


Rys. 8.27 Zależność rezystywności od stężenia domieszek fullerenów C_{60} dla wybranych próbek oleju o różnym czasie starzenia

Również zależność przedstawiona na rysunku 8.28 pokazuje, że olej z fullerenami ma niższą rezystancję w porównaniu z olejem czystym. Jest to oczywiście cecha niekorzystna. Interesujące jest w takim razie dlaczego współczynnik stratności jest mniejszy dla olejów z fullerenami, zwłaszcza, że przenikalność nie zmienia się w sposób istotny.



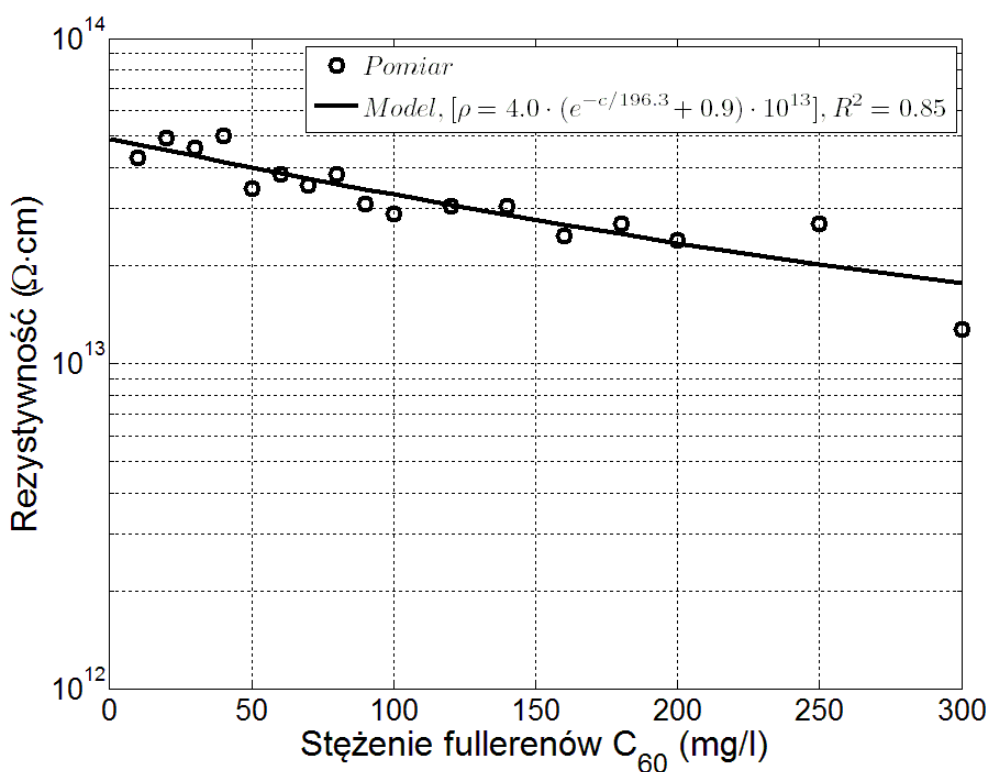
Rys. 8.29 Zależność rezystywności od czasu starzenia dla różnych stężeń fullerenów C₆₀.



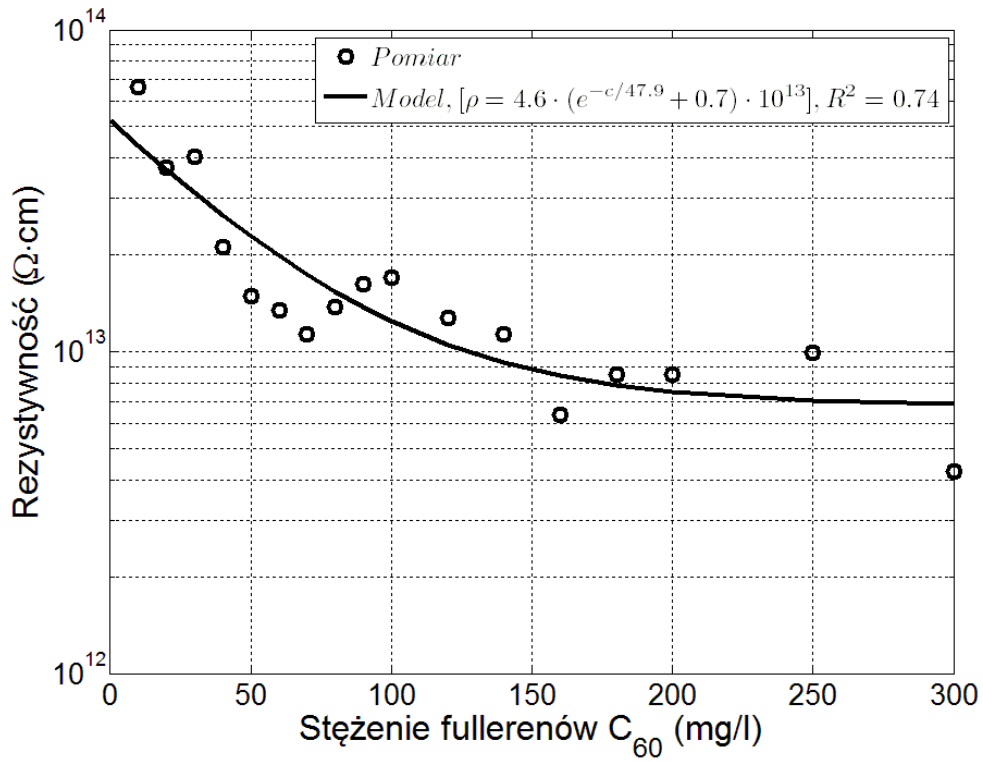
Rys. 8.30 Zależność rezystywności dla wszystkich przebadanych próbek w zależności od czasu starzenia oraz stężenia fullerenów

Rysunek 8.30 przedstawia rozkład, który uwzględnia rezystywność dla wszystkich 162 przebadanych próbek o różnorodnym czasie starzenia i różnym stężeniu fullerenów. Pola ciemniejsze oznaczają niższą wartość rezystywności, więc jest to niekorzystna wartość dla oleju elektroizolacyjnego z punktu widzenia jego przydatności jako dielektryk. Widzimy, że górna część wykresu jest znacznie ciemniejsza, a to oznacza, że domieszki fullerenów powyżej 100mg/l obniżają wartość rezystywności badanych próbek oleju. Oczywiście jest to niekorzystne zjawisko.

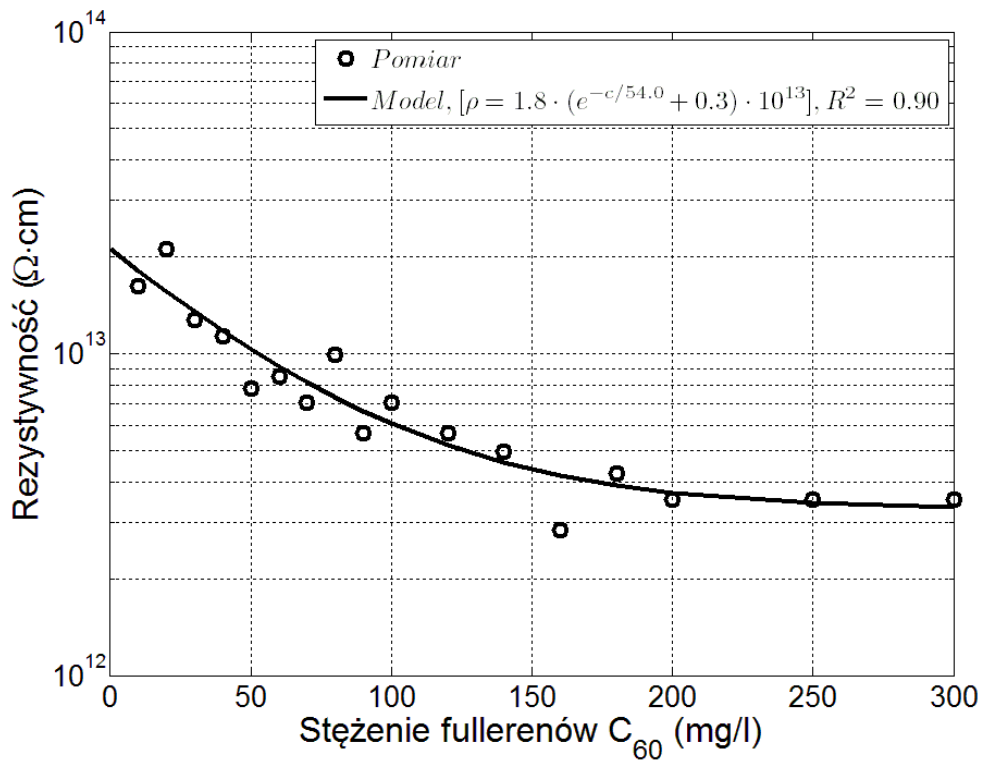
Na rysunkach 8.31 oraz 8.32 przedstawiono zależności rezystywności od stężenia fullerenów dla 3 wybranych czasów starzenia (0, 48 i 144h). W każdym przypadku można przyjąć, że rezystancja zmniejsza się wykładniczo ze wzrostem stężenia fulerenów. Należy zwrócić uwagę, że zmiana ta nie powoduje całkowitej zmiany charakteru przewodnictwa roztworu, współczynnik stratności zmniejsza się. Pozostaje również wysokie napięcie przebicia. Oznacza, to że mimo że zmienia się niekorzystnie przewodnictwo roztworu, to dodatkowe zanieczyszczenia są filtrowane. Efektem tego jest wzrost napięcia przebicia oraz zmniejszenie stratności.



Rys. 8.31 Zależność rezystywności oleju domieszkowanego fullerenami C₆₀ w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla świeżego oleju



Rys. 8.32 Zależność rezystywności oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 48 godzin



Rys. 8.33 Zależność rezystywności oleju domieszkowanego fullerenami C_{60} w zakresie od 0mg/l do 300mg/l dla oleju starzonego 144 godziny

8.4 Podsumowanie

W rozdziale analizowano wpływ zawartości fullerenów C₆₀ podczas starzenia oleju na podstawowe właściwości elektryczne.

Uzyskane wyniki pomiarów napięcia przebicia dowodzą, że wszystkie domieszkowane C₆₀ próbki mają większe wartości niż próbki bez domieszek fullerenów. Podczas starzenia napięcie przebicia zmniejsza się w mniejszym stopniu dla roztworów olej/fullereny o większym stężeniu fullerenów.

Tangens delta maleje dla olejów o większej zawartości fullerenów. Natomiast wartość przenikalności względnej pozostaje bez zmian.

Jedynym niekorzystnym wpływem, jaki zaobserwowano po użyciu fullerenów było kilkukrotne zmniejszenie rezystancji. Taki wpływ obserwowano dla wszystkich stężeń fullerenów zarówno dla roztworu niestarzonego jak i dla próbek starzonych. Dla wszystkich próbek wartości rezystywności pozostawały w granicach normy olejów przeznaczonych do pracy w warunkach eksploatacji, to znaczy przekraczały wartość graniczną $10^8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$.

Uzyskane wyniki można porównać ze zbliżonymi badaniami, przedstawionymi w pracy [7, 8], gdzie analizowano tylko 2 czasy starzenia oleju. W tamtym przypadku nie analizowano również zawartości wody. W pozostałych przypadkach wyniki są dość zbliżone poza wartościami tangensa delta. W pracy [7, 8] analizowano nieco większe stężenia aż do 512 mg/l i dla najwyższych stężeń uzyskiwano większe wartości tangensa delta.

9. Wnioski

Celem pracy było opracowanie nowego inhibitora procesów starzeniowych zachodzących w olejach elektroizolacyjnych, który będzie umożliwiał wydłużenie czasu eksploatacji oraz poprawę kluczowych właściwości fizykochemicznych i elektrycznych olejów mineralnych wykorzystywanych w transformatorach energetycznych. Zakres pracy objął:

1. Analizę wpływu procesów starzeniowych na kluczowe właściwości olejów elektroizolacyjnych,
2. Studia literaturowe na temat własności fullerenów C_{60} i możliwości wykorzystania ich w badaniach,
3. Opracowanie procedur pomiarowych oraz sposobu analizy danych doświadczalnych,
4. Przygotowanie próbek i symulacja procesów starzeniowych,
5. Wykonanie pomiarów,
6. Przeprowadzenie analizy uzyskanych wyników,
7. Sformułowanie wniosków końcowych.

Przeprowadzone badania polegające na symulacji procesów starzeniowych, pomiarach oraz weryfikacji uzyskanych wyników za pomocą rzeczywistego eksperymentu pomiarowego, pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Wykazano, że domieszki fullerenów w istotny sposób poprawiają właściwości fizykochemiczne badanego oleju. W szczególności C_{60} wpływała na ograniczenie absorpcji wody, dzięki czemu zawartość wody w oleju utrzymuje się na dopuszczalnym poziomie nawet dla próbek o długim czasie starzenia. Wpływ fullerenów na wartość liczby kwasowej jest pomijalny z lekką tendencją to zmniejszania zawartości liczby kwasowej wraz ze wzrostem stężania C_{60} .
- Domieszki fullerenów pozwoliły również na poprawę większości parametrów elektrycznych olejów mineralnych. Podczas badań wykazano pozytywny wpływ C_{60} na wartość napięcia przebicia oraz stratność dielektryczną oleju tg δ . Wartość przenikalność elektrycznej względnej pozostała bez zmian, natomiast wartość rezystywności badanego oleju uległa obniżeniu wraz ze wzrostem stężeń fullerenów, zachowując jednak graniczne parametry eksploatacji.

- Przeprowadzone badania wykazały, że stężenie fullerenów nie może być zbyt duże. Wydaje się, że optymalne są wartości rzędu 100-200 mg/l dla mineralnego oleju stosowanego jako ciecz izolacyjna w transformatorach.
- Zastosowanie fullerenów C_{60} jako inhibitora może skutecznie opóźnić niekorzystne działanie procesów starzeniowych w olejach elektroizolacyjnych.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki wskazują, że C_{60} ma potencjał, aby stać się skutecznym inhibitorem pozwalając na ograniczenie negatywnych skutków procesów starzeniowych. Uzyskane rezultaty zarówno dla wartości fizykochemicznych jak i elektrycznych dowodzą zdolność proponowanego dodatku do znacznej redukcji skali zjawiska utleniania oleju mineralnego.

10. Problemy otwarte

Pomimo obiecujących rezultatów uzyskanych podczas badań, wciąż pozostaje wiele istotnych pytań dotyczących interakcji C_{60} z olejem transformatorowym. Należy przeprowadzić badania na różnych olejach, różnego pochodzenia wraz z obecnością innych materiałów izolacyjnych obecnych w transformatorach mocy.

Kluczowe jest określenie wpływu temperatury na zachowanie się fullerenów w oleju elektroizolacyjnym. Badania laboratoryjne były przeprowadzane w temperaturze pokojowej, natomiast kolejnym krokiem powinno być przebadanie fullerenów w temperaturze pracy transformatora.

Dużą uwagę należy poświęcić stabilności stężenia C_{60} w oleju wraz z upływem lat pracy transformatora. Przedmiotem dogłębnych badań powinny być również reakcje C_{60} z zanieczyszczeniami takimi jak: miedź, woda, celuloza, które pojawiają się w transformatorze wraz ze starzeniem izolacji.

W badaniach stosowano zaproponowany inhibitor w postaci C_{60} do nowych olejów mineralnych, kolejno poddawano je procesom starzenia. Należałoby określić możliwość zastosowania C_{60} nie tylko w nowych jednostkach, ale także w trakcie eksploatacji transformatora.

Poznanie natury reakcji zachodzących między olejem a C_{60} na poziomie makrocząsteczkowym oraz natury jego wpływu na właściwości fizykochemiczne i elektryczne oleju elektroizolacyjnego jest również istotne dla lepszego zrozumienia możliwości oraz zagrożeń, jakie stwarza proponowany dodatek.

11. Bibliografia

1. 84/E-04409 - Materiały elektroizolacyjne ciekłe. Pomiar współczynnika strat dielektrycznych, przenikalności elektrycznej względnej i rezystywności
2. Ajie J, Alvarez M, Anz S, Beck R, Diederich F, Fostiropoulos K, Huffman D, Krätschmer W, Rubin Y, Shriver K, Sensharma D, Whetten R. Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀. *Journal of Physical Chemistry* (1990) 94: pp. 8630–8633
3. Aksamit P, Analiza wpływu fulerenów C₆₀ na elektryzację mineralnego oleju transformatorowego, Rozprawa doktorska, Politechnika Opolska, Opole, 2009
4. Aksamit P, Zmarzły D, Bednarska V. Influence of nanostructure additives on dielectric properties of chosen hydrocarbons. *PAK*, 2008, Vol. 54: pp. 60-63
5. Aksamit P. Elektryzacja toluenu domieszkowanego fulerenami. *Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej - Elektryka* 2008, pp. 7-8
6. Aksamit P., Zmarzły D., Boczar T., Electrostatic properties of aged fullerene-doped mineral oil”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 18, Is. 5, pp. 1459-1462, 2011
7. Aksamit P., Zmarzły D., Boczar T., Aging properties of fullerene doped transformer oils , *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*, 2010, p. 1 - 4
8. Aksamit P., Zmarzły D., Dielectric properties of fullerene – doped insulation liquids, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2009, p. 212 - 215
9. Ala-Kleme T, *Analytical Chemistry*, 472, 2002, pp. 83 - 92
10. Aldersey-Williams H., *Najpiękniejsza molekula*, Amber, Warszawa 1997
11. Alford J, Diener M, Wright J. Large-scale production of fullerenes by combustion. In *Book of abstracts, 215th ACS National Meeting, Dallas, March 29–April 2 1998*. 1998
12. Arai T, Murakami Y, Suematsu H, Kikuchi K, Achiba Y, Ikemoto I. Resistivity of single crystal C₆₀ and effect of oxygen. *Solid State Communications*, 1992, Vol. 84, pp. 827-829
13. Artbauer J., *Short-Time and Long-Time Dielectric Strengths*, Electrical Research Association, Leatherhead (England), *ERA Trans.* 2881, pp. 1-17, 1971, Translated from: *Electrotech. Z. (ETZ) A*, Vol. 91, pp. 326-331, 1970
14. ASTM D 664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

15. Barancok D, Haluska M, Nadazdy V, Vajda J. Strong influence of the phase transition on the electrical properties of C₆₀ single crystals. *Solid State Communications*, 1995, Vol. 94, pp. 597-600
16. Bartley W. H., Failure analysis of transformers., Available: www.imia.com/downloads/.../EP09_2003.pdf
17. Bartley W. H., Maintenance des transformateurs., Available: <http://www.euros.net/produits-services-hautetension/maintenance-transformateur>
18. Bartley W. H., P.E., "Analysis of Transformer Failures," presented at the International Association of Engineering Insurers 36th Annual Conference – Stockholm, 2003,
19. Bhuiyan K, Mieno T., Effect of oxygen on electric conductivities of C₆₀ and higher fullerene thin films. *Thin Solid Films* (2003) 441: pp. 187-191
20. Bochvar D, Galpern E., *Dokl. Akad. Nauk ZSSR* (1973) 209: pp. 610 - 614
21. Bodnar G., Gebhardt G., Derivatives Usage in Risk Management by US and German Non-Financial Firms: A comparative study, NBER Working Paper No. 6705, 1998, pp. 14-21
22. Boltalina O, *Journal of the American Chemical Society* 122, 2000, 9745 - 9749
23. Brancato E. L., Insulation Aging. A Historical and Critical Review, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 13, pp. 308-317, 1978
24. Buntar V., Weber W. H, Magnetic properties of fullerene superconductors, *Superconductors Science Technology* 9, 1996, pp. 599 – 615
25. Buvari-Barcza A, The Interaction of buckminsterfullerene with Gamma-Cyclodextrin, *Fullerene Science & Technology* 5, 1997, pp. 311 - 323
26. Byszewski P., Diduszko R., Kowlaska E., Crystallization and phase transitions in C₆₀, *Applied Physics Letters* Vol. 61, No. 25, 1992, pp. 2981 - 2983
27. Campbell F. J., Radiation Effects on the Electrical Properties of Solid Insulation, *Engineering Dielectrics* Vol. IIA, R. Bartnikas and R. M. Eichhorn (eds), ASTM STP # 783, 1983
28. Charles M., LieberZhe Z, Physical properties of Metal-Doped fullerene superconductors, *Solid State Physics*, vol. 48, pp. 349 - 384
29. Chatterjee K, Holmes Parker D, Wurz P, Lykke K, Gruen D, Stock L. Fast one-step separation and purification of buckminsterfullerene C₆₀ from carbon soot. *Journal of Organic Chemistry* (1992) 57: pp. 3253–325
30. Crine J.-P, Parpal J.-L and Dang Ch., A New Approach to the Electric Aging of Dielectrics, *Proceedings of CEIDP*, Leesburg, Virginia, 1989

31. Crine J.-P., Parpal J.-L and Lessard G., The Compensation Law and Polymer Aging and Relaxations, Proc. 3rd Int. Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Trondheim, Norway, 1989
32. Curl R. Dawn of the Fullerenes: Experiment and Conjecture. In Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000. Ingmar Grenthe (Ed.). 2003
33. Curl R. F, Smalley R. E, Science 242, pp. 1017 – 1022, (1988)
34. Cygan P., Laghari J. R., Models for Insulation Aging under Electrical and Thermal Multistress, IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. 25 No. 5, pp. 923 – 934, October 1990
35. Cyvin S, Brendsdal E, Cyvin B, Brunvoll J. Molecular vibrations of footballene. Chemical Physics Letters (1988) 143: pp. 377-380
36. Dakin T. W., Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon, AIEE Trans. Vol. 67, pp. 113-122, 1948
37. Deprez, N.; McLachan, D. S. The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction. Journal of Physics D Applied Physics (Institute of Physics) 21 (1), 1988
38. Diederich F, Whetten R, Thilgen C, Ettl R, Chao I, Alvarez M. Fullerene isomerism: isolation of C_{2v}-C₇₈ and D₃-C₇₈. Science (1991) 254: pp. 1768-1770
39. Dobry D., Pomiar i analiza zawilgocenia nanomodyfikowanych olejów izolacyjnych metodą bezpośredniego miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera, Pomiar, Automatyka, Robotyka, Vol. 12 , 2010, pp. 124- 126
40. Dobry D., Zmarzły D., Właściwości fizykochemiczne nanomodyfikowanych olejów transformatorowych, Przegląd Elektrotechniczny 11b, 2010, pp. 30 - 32
41. Dresselhaus G, Eklund P. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications. Academic Press, 1996
42. Du Y, Mamishev A. V., Lesieutre B. C., Zahn M and S. H. Kang, Moisture solubility for differently conditioned transformer oils, IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation, vol. 8, pp. 805–811, Oct. 2001
43. Du Y.; Mamishev, A.V.; Lesieutre, B.C.; Zahn, M.; Kang, S.H., A.V. Mamishev et al., Evaluation of diffusion-driven material property profiles using three-wavelength interdigital sensor, IEEE DIELEC, 8(5), 2001, pp. 785-798
44. Dugan L, Lovett E, Cuddihy S, Ma B, Lin T, Choi D. Carboxyfullerenes as neuroprotective antioxidants. In Fullerenes: chemistry, physics and technology. Kadish K & Ruoff R (Eds.). 2000. pp. 467-480

45. Echegoyen L, Liu SG., "Synthesis and metal ion complexation studies of [60] fullerene derivatives of tetrathiafulvalene crown ethers", *EUR J ORG C*, (7), 2000, pp. 1157-1163
46. Echegoyen L, Echegoyen L. *Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives. Accounts of Chemical Research* (1998) 31: pp. 593-601
47. Ettl R, Chao I, Diederich F, Whetten R. Isolation of D_2-C_{76} ; a chiral allotrope of carbon. *Nature* (1991) 353: pp. 149-153
48. Fallou B., Burguiere C. and Morel J. F., First Approach on Multiple Stress Accelerated Life Testing of Electrical Insulation, NRC Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Pocono Pa, pp. 621-628, October 1979
49. Fischer J, Heiney P, Smith III A. Solid-state chemistry of fullerene-based materials. *Accounts of Chemical Research* (1992) 25: pp. 112-118
50. Foley S, *Chemical Physical Letter*, Vol. 350, 2001, pp. 198 - 372
51. Fort and E. M., Pietsch H. E., Aging of Insulation by Thermal and Electrical Stresses, *Electrical and Electronics Insulation Conference Proceedings*, pp. 143-146, 1975
52. Fostiropoulos K. University of Heidelberg. 1991
53. Gerhardt P, Homann K. Research Article: Ions and charged soot particles in hydrocarbon flames. 2. Positive aliphatic and aromatic ions in ethyne/oxygen flames. *Journal of Physical Chemistry* (1990) 94: pp. 5381-5391
54. Gerhardt P, Löffler S, Homann K. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames. *Chemical Physics Letters* (1987) 137: pp. 306-310
55. Gillian E, *The Journal of Physical Chemistry* 96, 1992, 1191
56. Gladchenko S, Polotskaya G, Griбанov A, Zgonnik V. The Study of Polystyrene-Fullerene Solid-Phase Composites. *Technical Physics* (2002) 47: pp. 102-106
57. Griffin P. J. and J. Christie, Effects of Water and Benzotriazole on Electrostatic Charge Generation in Mineral Oil/Cellulose Systems, EPRI, Tech. Rep. TR-102 480, June 1993. Project 1499- 1503
58. Griffin P. J., "Water in transformers-so what!", in *National Grid Condition Monitoring Conf.*, May 1996
59. Gugel A, Becker M, Hammel D, Mindach L, Rader J, Simon T, Wagner M, Mullen K. Preparative-scale separation of C_{60} and C_{70} on polystyrene gel. *Angewandte Chemie. International Edition in English* (1992) 31: pp. 644-645
60. Gugel A, Mullen K. Separation of C_{60} and C_{70} on polystyrene gel with toluene as mobile phase. *Journal of Chromatography* (1993) 628: pp. 23-29

61. Guirado-Lopez R, Physical review B 65, 2002, 165421
62. Guo T, Jin C, Smalley R. Doping bucky: formation and properties of boron-doped buckminsterfullerene. Journal of Physical Chemistry (1991) 95: pp. 4948-4950
63. Haddon R. Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C₆₀). Accounts of Chemical Research (1992) 25: pp. 127-133
64. Haddon R.C, Nature 350, 1991, pp. 46 - 47
65. Haufler R, The Journal of Physical Chemistry 94, 1990, pp. 8634 - 8636
66. Hawkins J, Accounts of Chemical Research 25, 1992, pp. 150 - 156
67. He P, Xu Y, Zhang X. Electrical conductivity studies of a pure C₆₀ single crystal. Journal of Physics Condensed Matter (1993) 5: pp. 7013-7016
68. Heat J, Journal of the American Chemical Society 107, 1985, pp. 7779 - 7780
69. Hebard A, Haddon R, Fleming R, Kortan A. Deposition and characterization of fullerene films. Applied Physics Letters (1991) 59: pp. 2109-2111
70. Heiney P., Orientational ordering Transition in solid C₆₀, Physical Review Letter 66, 1991, pp. 2911 - 2914
71. Heiney P., Fischer J. E., Solid C₆₀: Structure, Bonding, Defects and Intercalation, n Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters, G. S. Hammond and V. J. Kuck, editors (American Chemical Society Symposium Series 481, 1992), pp. 55-69
72. Hemalatha B. and Ramu T. S., 'Insulation Degradation Under Multifactor Stress, Fifth International Symposium on High Voltage Engineering, Braunschweig, West Germany, August 1987
73. Hirsch A, Brettreich M. Fullerenes. Chemistry and Reactions. Wiley-VCH, 2005
74. Hirsch A. Principles of Fullerene Reactivity. In Topics in current chemistry. 1999. pp. 1-65
75. Holmes Parker D, Chatterjee K, Wurz P, Lykke K, Pellin M, Stock L, Hemminger J. Fullerenes and giant fullerenes: synthesis, separation, and mass spectrometric characterization. Carbon (1992) 30: pp. 1167-1182
76. Homann K. Fullerenes and soot formation - new pathways to large particles in flames. Angewandte Chemie International Edition (1998) 37: pp. 2434 - 2451
77. Howard J, Lafleur A, Makarovskiy Y, Mitra S, Pope C, Yadav T. Fullerenes synthesis in combustion. Carbon (1992) 30: pp. 1183-1201

78. Howard J, McKinnon J, Johnson M, Makarovskiy Y, Lafleur A. Production of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in benzene-oxygen flames. *Journal of Physical Chemistry* (1992) 96: pp. 6657–6662
79. Howard J, McKinnon J, Makarovskiy Y, Lafleur A, Johnson M. Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames. *Nature* (1991) 352: pp. 139-141
80. Huang R., Lu W., Yang S, *The Journal of Physical Chemistry* 102,1 995, 189
81. Hummelen J, Knight B, Pavlovich J, Gonzalez R, Wudl F. Isolation of the heterofullerene C₅₉N as its dimer (C₅₉N)₂. *Science* (1995) 269: pp. 1554-1556
82. IEC 60814 & BS EN 60814 Water Determination of Insulating Liquids, Oil Impregnated Pressboard by Coulometric Karl Fischer Titration
83. Isaacs L, Wehrsig A, Diederich F. Improved Purification of C₆₀ and Formation of sigma- and pi-Homoaromaticmethano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates. *Helvetica ChimicaActa* (1993) 76: pp. 1231 – 1250
84. Japan Energy Corporation, Corrosion control by antioxidant DBPC in insulating oil, *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering* , Volume 4, Issue 3, pp. 422–424, May 2009
85. Jemmis E, *Fullerene Science technology*, Vol. 6, 1998, pp. 271 - 281
86. Jezl J. L., Stuart A. P. and Ross E. S., The effect of composition on the oxidation stability of electrical oils, *AIEE Trans. (Power App. Syst.)*, pp. 715-721, Oct. 1953
87. Johnson R, Meijer G, Bethune D. C₆₀ has icosahedral symmetry. *Journal of the American Chemical Society* (1990) 112: pp. 8983–8984
88. Jones D.E.H., *New Science* 32, 1966, pp. 245 - 248
89. Jones D.E.H., *The Inventions of Daedalus*, Freeman, Oxford 1982
90. Jovanovic T, Koruga D, Jovancicevic B, Simic-Krstic J. Modifications of fullerenes extractions and chromatographies with different solvents. *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures* (2003) 11: pp. 383-394
91. Katz E, Faiman D, Shtutina S, Mishori B, Shapira Y. Semiconductor device structure based on fullerene: Ag/C₆₀ thin film Schottky barrier. *AIP Conf. Proc.* -- August 11, 1998 (1998) 442: pp. 527-530
92. Kędzia J., *Zagrożenia izolacji transformatorów energetycznych wywołane elektryzacją statyczną*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 1999
93. Koch A, Khemani K, Wudl F. Preparation of fullerenes with a simple benchtop reactor. *Journal of Organic Chemistry* (1991) 56: pp. 4543–4545

94. Komatsu N, Ohe T, Matsushige K. A highly improved method for purification of fullerenes applicable to large-scale production. *Carbon* (2004) 42: pp. 163-167
95. Kortan A, *Nature* 355, 1992, pp. 529 - 530
96. Krätschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule. *Chemical Physics Letters* (1990) 170: pp. 167-170
97. Krätschmer W, Lamb L, Fostiropoulos K, Huffman D. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* (1990) 347: pp. 354-358
98. Krätschmer W, Lamb L, Fostiropoulos K, Huffman D., The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory -produced carbon dust: Evidence of the presence of the C₆₀ molecule, *Chem. Phys. Lett* 1990, 170, pp. 167–170
99. Kremenskaya I, Nudelman M, Shlyamina I, Shlyamin V., Isolation of individual fullerenes C₆₀ and C₇₀ by extraction and column adsorption chromatography on graphite. *Mendeleev communications* (1993), Vol. 3, pp. 1 - 30
100. Kroto H, Heath J, O'Brien S, Curl R, Smalley R. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* (1985) 318: pp. 162-163
101. Kroto H. The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* (1987) 329: pp. 529-531
102. Kroto H., C₆₀: Buckminsterfullerene, other Fullerenes and the icospiral shell, *Computer and Math. Applic.*, Vol. 17, 417 – 423, 1998
103. Lamarre C., Crine J. P. and M. Duval Influence of Oxidation on the Electrical Properties of Inhibited Naphthenic and Paraffinic Transformer Oils, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, vol. 22, pp.57 -62, 1987
104. Luzanov A, Ivanov V, Klimko G, Mestechkin M. Semiempirical estimations of van der Waals interactions of fullerenes C₆₀, C₇₀ and C₈₀. *Journal of Structural Chemistry* (1998) 39: pp. 277-280
105. Lyapin A, Brazhkin V, Lyapin S, Popova S, Varfolomeeva T, Voloshin R, Pronin A, Sluchanko N, Gavrilyuk A, Trojan I. Non-traditional carbon semiconductors prepared from fullerite C₆₀ and carbyne under high pressure. *Physica Status Solidi* (1999) 211, pp. 401-412
106. Malkevitch J. Geometrical and combinatorial questions about fullerenes. *DIMACS Series In Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science*, 2000, Vol. 51, pp. 261-266
107. Mantell C. *Carbon and Graphite Handbook*. Interscience Publishers, New York, 1968

108. Mathes K.N., Thermal Ageing of Electrical Insulation-Technology and Standardization, IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 1985
109. Meier M, Selegue J. Research Article: Efficient preparative separation of C₆₀ and C₇₀. Gel permeation chromatography of fullerenes using 100% toluene as mobile phase. *Journal of Organic Chemistry* (1992) 57: pp. 1924-1926
110. Melhiore J. J. and Mills I. NV, The role of copper during the oxidation of transformer oils, *J. Electrochem. Soc.* vol. 112 pp. 390-395, Apr. 1965
111. Mittelbach A, Hoenle W, von Schnering H, Carlsen J, Janiak R, Quast H. Optimization of the production and separation of fullerenes. *Angewandte Chemie. International Edition in English* (1992) 31: pp. 1640-1642
112. Mohammad R. Meshkatoddini, "Aging study of estimation of transformer mineral oil", *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation*, vol. 4, pp. 384 - 388, 2008
113. Mondal P, Lunkenheimer P, Loidl A. Dielectric relaxation, ac and dc conductivities in the fullerenes C₆₀ and C₇₀. *Zeitschrift fur physik B* (1996) 99: pp. 527-533
114. Montanari G. C. and Cacciari M., A Probabilistic Life Model for Insulating Materials ShowinElectricalThresholds, *IEEE Trans. Electr. Ins.*, Vol. 24
115. O'Brien S. C, Heath J.R, Curl R. F, Smalley R. E, *J. Chem. Phys.* 88, 200 (1988)
116. Osawa E., Kagaku , Superaromaticity, *Chemical Monograph Series*, Vol. 25, 1970, pp. 854 - 863
117. Paloniemi P., Theory of Equalization of Thermal Aging, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 16, pp. 1-30, 1981
118. Patchovskii S., Thiel W, *Journal of the American Chemical Society* 120, 1998, pp. 556 - 563
119. Peek F. W., *Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering*, McGraw Hill, 1929
120. Piechota J, *Fullerene Science Technology*, Vol. 4, 1996, pp. 491 - 500.
121. Pierson H. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*. Noyes Publications, USA, 1994
122. PN-71/E-04405 Materiały elektroizolacyjne. Pomiar elektrycznej oporności
123. PN-77/E-04408 Materiały elektroizolacyjne ciekłe. Pomiar napięcia przebicia
124. PN-EN 14104: 2004 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów -- Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) -- Oznaczanie liczby kwasowej

125. Potalitsin M, Babenko A, Alekhin O, Alekseev N, Arapov O, Charykov N, Nekrasov K, Gerasimov V, Semenov K. Caprolons modified with fullerenes and fulleroid materials. *Russian Journal of Applied Chemistry* (2006) 79: pp. 306-309
126. Ramu T. S., On the Estimation of Power Apparatus Insulation Under Combined Electrical and Thermal Stress', *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 20, pp. 70- 78, 1985
127. Raymond Hankin M., The Effect of Oxidation on the Dielectric Properties of an Insulating Oil, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation*, vol. EI -7, pp. 185 - 195, 1972
128. Ren S, Wang Y, Rao A, McRae E, Holden J, Hager T, Wang K, Lee W, Ni H, Selegue J, Eklund P. Ellipsometric determination of the optical constants of C₆₀ (buckminsterfullerene) films. *Applied Physics Letters* (1991) 59: pp. 2678-2680
129. Ruoff R., Dong Q., Wing K. Min F., Mechanics of carbon nanotubes, *Applied Mechanics Rev.*, Vol. 55, no. 6 (2002), pp. 495 - 533
130. Ruoff R, Tse D, Malhotra R, Lorents D. Solubility of C₆₀ in variety of solvents. *Journal of Organic Chemistry* (1993) 97: pp. 3379-3383
131. Scharff P, *Carbon* 42, 2004, pp. 1203 - 1206
132. Schmalz T, Klein D. Fullerene Structures. In *Buckminsterfullerenes*. Billups W & Ciufolini M (Eds.). 1993. pp. 83 - 85
133. Schmalz T, Seitz W, Klein D, Hite G. C₆₀ carbon cages. *Chemical physics letters* (1986) 130: pp. 203-207
134. Scrivens W, Bedworth P, Tour J. Purification of gram quantities of C₆₀. A new inexpensive and facile method. *Journal of American Chemical Society*, 1992, Vol. 114, pp. 7917-7919
135. Simoni L., A General Approach to Endurance of Electrical Insulation Under Temperature and Voltage, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 16, pp. 277-289, 1981
136. Simoni L., General Equation of the Decline in the Electric Strength for Combined Thermal and Electrical Stresses, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 19, pp. 45-52, 1984
137. Skubis J., *Wybrane zagadnienia z technik i diagnostyki wysokonapięciowej*, Oficyna wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 1998
138. Smalley R. Discovering the Fullerenes. In *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000*. Ingmar Grenthe (Ed.). 2003
139. Stankowski J, Martinek J. A model of fullerene conductance. *Solid State Communications* (1996) 100: pp. 717-720
140. Stone G. C., The Application of Weibull Statistics to Insulation Aging Tests, *IEEE Trans. Electr. In d.*, Vol. 14, pp. 233-239, 1979

141. Subocz J, Valozhyn A, Zenker M. Effect of the carbon C₆₀, C₇₀ contents on the dielectric properties of polyimide films. *Reviews of Advanced Materials Science* (2007) 14: pp. 193-196
142. Śliwa W, Fulereny, Wydawnictwo WSP, Częstochowa, 1995
143. Śliwka E., Rutkowska J., Metody analityczne stosowane w ocenie jakości ropy i produktów jej przerobu,. (w) *Vademecum rafinera*. Praca zbiorowa pod red. J.Surygały ; Warszawa, WNT, 2006, s.92-138
144. Taylor R, Hare J, Abdul-Sada A, Kroto H. Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: the third form of carbon. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, pp. 1423 – 1425
145. Taylor R, Parsons J, Avent A, Rannard S, Dennis T, Hare J, Kroto H, Walton D. Degradation of C₆₀ by light. *Nature* (1991) 351: p. 277
146. Theobald J, Perrut M, Weber J, Millon E, Muller J. Extraction and purification of fullerenes - a comprehensive review. *Separation Science and Technology* (1995) 30: pp. 2783-2819
147. Thilgen C, Diederich F, Whetten R. The higher fullerenes. In *Buckminsterfullerenes*, Billups W & Ciufolini M (Eds.), 1993, pp. 5 - 9
148. Tycko R, *The Journal of Physical Chemistry* 95,1991, pp. 518 - 520
149. Unold T, Meyer C, Bauer G. Conductivity transients in C₆₀ fullerene thin films. *Synthetic Metals* (2001) 121: pp. 1179-1180
150. Vassallo A, Palmisano A, Pang L, Wilson M. Improved separation of fullerene-60 and -70. *Journal of the Chemical Society Chemical communications* (1992) 60: pp. 60-61
151. Wen C, Li J, Kitazawa K, Aida T, Honma I, Komiyama H, Yamada K. Electrical conductivity of a pure C₆₀ single crystal. *Applied Physics Letters* (1992) 61: pp. 2162-2163
152. Wilson S. Biological aspects of fullerenes. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*. Kadish K & Ruoff R (Eds.). 2000. pp. 437-466
153. Wolter K. D., Johnson J. F. and Tanaka J., *Polymer Degradation and its Measurements*, Engineering Dielectrics IIB, ASTM STP # 926, R. Bartnikas (ed.), 1987
154. Xie Q, *Journal of the American Chemical Society* 114, 1992, pp. 3978 - 3980
155. Yeretjian C, Wiley J, Holczer K, Su T, Nguyen S, Kaner R, Whetten R. Partial separation of fullerenes by gradient sublimation. *Journal of Physical Chemistry* (1993) 97: pp. 10097–10101

156. Yihan S, Yuansheng J. Symmetry of hydrogenated C₆₀. *Chemical Physics Letters* (1995) 242: pp. 191-19
157. Zahab A, Firlej L. Resistivity in C₆₀ thin films of high crystallinity. *Solid State Communications* (1993) 87: pp. 893-897
158. Zdobysław Flisowski, *Laboratorium techniki wysokich napięć*, Politechnika Warszawska - Oficyna Wydaw., 2006, str. 149 – 152
159. Zmarzły D., Streaming electrification current density distribution inside pipes assuming overcharged boundary layer, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16, 2009, pp. 372-376