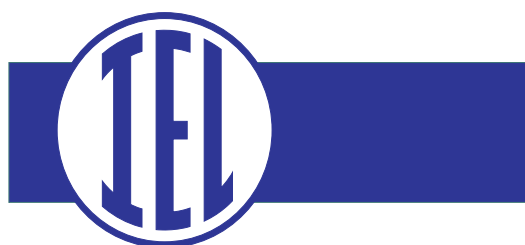


**PRACE
INSTYTUTU
ELEKTROTECHNIKI**

**PROCEEDINGS
OF
ELECTROTECHNICAL
INSTITUTE**

ISSN-0032-6216



WARSZAWA
LIX
Zeszyt 254

REDAKCJA

REDAKTOR NACZELNY:

dr hab. inż. Jan Szczygłowski, prof. IEL
tel. 22 812 02 46, e-mail: j.szczyglowski@iel.waw.pl

SEKRETARZ REDAKCJI:

Magdalena Kamińska
tel. 22 812 34 63, e-mail: m.kaminska@iel.waw.pl

RADA PROGRAMOWA

Przewodniczący:

prof. Marian Kaźmierkowski

Polska Akademia Nauk

Członkowie:

prof. Kazimierz Adamiak
prof. Hartmut Brauer
prof. Ivo Doležel
prof. Zenon Hotra

University of Western Ontario, Canada;
Ilmenau University of Technology, Germany;
University of West Bohemia, Czech Republic;
Narodowy Uniwersytet Techniczny „Lvivska
Politechnika”, Ukraina;

prof. Bill Lionheart
prof. Bolesław Mazurek
prof. Krystyn Pawluk
prof. Henryk Sibilski
prof. Josef Slama
prof. Jan Sokołowski
prof. Jan Sikora
prof. Kazimierz Zakrzewski

University of Manchester, United Kingdom;
Instytut Elektrotechniki;
Instytut Elektrotechniki;
Instytut Elektrotechniki;
Slovak University of Technology, Slovakia;
Université Henri Poincaré Nancy I, France;
Politechnika Lubelska;
Politechnika Łódzka.

Redakcja techniczna: Magdalena Kamińska

Wszystkie artykuły naukowe publikowane w *Pracach Instytutu Elektrotechniki* są recenzowane.
Wersja drukowana jest wersją pierwotną czasopisma.

Prace Instytutu Elektrotechniki – umieszczone są
w internetowej bazie danych
polskich czasopism technicznych – BAZTECH
<http://baztech.icm.edu.pl/>.

ADRES REDAKCJI:

Instytut Elektrotechniki
Wydawnictwo Instytutu
ul. Pożaryskiego 28, 04-703 Warszawa
tel.: (0-22) 812-34-63; fax: (0-22) 615-75-35;
e-mail: m.kaminska@iel.waw.pl

© WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Copyright by Instytut Elektrotechniki



INSTYTUT
ELEKTROTECHNIKI



Barbara GÓRNICKA

***IZOLACJA
Z NANOKOMPOZYTÓW
POLIMEROWYCH
W ZASTOSOWANIU
DO SILNIKÓW ELEKTRYCZNYCH
NISKIEGO NAPIĘCIA***



**Prace Instytutu
Elektrotechniki
zeszyt 254, 2012**



SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	7
WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW.....	8
1. WPROWADZENIE.....	11
1.1. Rodzaje silników elektrycznych - rys historyczny.....	11
1.2. Rodzaje izolacji w silnikach elektrycznych.....	16
2. WYMAGANIA STAWIANE IZOLACJI W SILNIKACH ELEKTRYCZNYCH NISKONAPIĘCIOWYCH.....	20
2.1. Rozwój izolacji w silnikach elektrycznych.....	21
2.2. Charakteryzacja izolacji w silnikach elektrycznych niskiego napięcia.....	22
2.2.1. Przegląd stosowanych przewodów nawojowych.....	24
2.2.2. Przegląd stosowanych lakierów nasycających.....	26
2.3. Problemy związane z izolacją międzyzwojową w silnikach elektrycznych zasilanych przekształtnikami.....	28
2.3.1. Rodzaje narażeń związanych z zastosowaniem przekształtników PWM..	30
2.3.2. Aktualne rozwiązania układu izolacyjnego silników zasilanych z przekształtników.....	36
3. WYBRANE NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE STOSOWANE NA IZOLACJĘ ELEKTRYCZNĄ.....	37
3.1. Rodzaje nanokompozytów polimerowych.....	38
3.2. Przegląd wybranych metod wytwarzania nanokompozytów polimerowych.....	44
3.3. Właściwości i zastosowanie nanokompozytów polimerowych.....	46
4. LAKIERY NA PRZEWODY EMALIOWANE KONWENCJONALNE I NANOKOMPOZYTOWE (NLPE)	58
4.1. Odporność konwencjonalnych lakierów na przewody emaliowane na narażenia pochodzące od przekształtników.....	59
4.2. Metody wytwarzania oraz właściwości NLPE.....	67
4.2.1. Przegląd metod wytwarzania NLPE.....	67
4.2.2. Właściwości wytworzonego NLPE.....	69
5. SPOSÓB WYTWARZANIA I WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTOWYCH LAKIERÓW NASYCAJĄCYCH (NLN).....	76
5.1. Opis metody wytwarzania NLN.....	76
5.2. Właściwości wytworzonych NLN.....	79
5.2.1. Właściwości strukturalne.....	79
5.2.2. Właściwości przetwórcze.....	87
5.2.3. Właściwości elektryczne i barierowe.....	91
5.2.4. Właściwości cieplne i mechaniczne.....	109
5.3. Kompleksowa analiza właściwości wytworzonych NLN.....	112
6. PODSUMOWANIE.....	116
7. LITERATURA.....	119

CONTENTS

SUMMARY.....	7
LIST OF ABBREVIATIONS.....	8
1. INTRODUCTION.....	11
1.1. Types of electric motors- historical outline.....	11
1.2. Types of electric motors insulation.....	16
2. REQUIREMENT FOR INSULATION OF LOW-VOLTAGE ELECTRIC MOTORS.....	20
2.1. Development of electric motors insulation.....	21
2.2. Characterization of low-voltage motors insulation.....	22
2.2.1. Survey of applied enamelled wires.....	24
2.2.2. Survey of applied impregnating varnishes.....	26
2.3. The turn-to-turn insulation issues in inverter driven motors.....	28
2.3.1. Types of stresses from PWM inverter.....	30
2.3.2. Present solution of inverter driven motors insulating system.....	36
3. SELECTED POLYMER NANOCOMPOSITES APPLIED FOR ELECTRICAL INSULATION.....	37
3.1. Types of polymer nanocomposites.....	38
3.2. Survey of the selected preparation methods of polymer nanocomposites.....	44
3.3. Polymer nanocomposites properties and their application.....	46
4. CONVENTIONAL AND NANOCOMPOSITED ENAMELS FOR WINDING WIRES (NLPE).....	58
4.1. The resistance of conventional enamels for winding wires to stresses coming from inverters.....	59
4.2. Preparation methods of NLPE and their properties.....	67
4.2.1. Survey of preparation methods of NLPE.....	67
4.2.2. Properties of the produced NLPE.....	69
5. METHOD OF PRODUCING OF NANOCOMPOSITED IMPREGNATING VARNISHES (NLN) AND THEIR PROPERTIES.....	76
5.1. Description of NLN production method.....	76
5.2. Properties of the produced NLN.....	79
5.2.1. Structural properties.....	79
5.2.2. Processing properties.....	87
5.2.3. Electrical and barrier properties.....	91
5.2.4. Thermal and mechanical properties.....	109
5.3. Complex analysis of properties of produced NLN.....	112
6. SUMMARY.....	116
7. REFERENCES.....	119

STRESZCZENIE

Celem pracy było przedstawienie propozycji rozwiązania problemu dotyczącego izolacji silników niskonapięciowych zasilanych z przekształtników przy zastosowaniu nanokompozytów polimerowych. W pracy dokonano przeglądu materiałów stosowanych w układzie izolacyjnym silników niskiego napięcia i opisano problemy związane z izolacją międzyzwojową w silnikach elektrycznych zasilanych przekształtnikami, a także aktualnie stosowane sposoby ich rozwiązania. Przedstawiono również rys historyczny dotyczący rozwoju silników elektrycznych, materiałów elektroizolacyjnych opartych na materiałach organicznych, izolacji w silnikach niskiego napięcia oraz energoelektroniki. Opisano rodzaje nanokompozytów polimerowych, sposoby ich wytwarzania i właściwości, a także obecne i perspektywiczne zastosowania, w szczególności możliwości uzyskania odpowiednich materiałów elektroizolacyjnych. Zaprezentowano wyniki badań własnych odporności konwencjonalnych przewodów emaliowanych na narażenia, jakie stwarza zasilanie przekształtnikami PWM, stosowane sposoby wytwarzania nanokompozytowych lakierów na przewody emaliowane – NLPE, jak również właściwości NLPE wytworzonych metodą opracowaną przy współudziale autorki. Przedstawiono i omówiono wyniki wieloletnich badań prowadzonych przez autorkę w dziedzinie nanokompozytowych lakierów nasycających – NLN. W podsumowaniu stwierdzono, że nanokompozytowe lakiery NLPE oraz NLN, wchodzące w skład izolacji międzyzwojowej, charakteryzują się lepszymi właściwościami od lakierów konwencjonalnych. Dotyczy to zwłaszcza wielokrotnie większej odporności na wyładowania niepełne występujące przy zasilaniu napięciem impulsowym z przekształtnika. Stwierdzono, że poprawę wielu właściwości lakierów nanokompozytowych można wyjaśnić za pomocą właściwości barierowych. Zaproponowano również metody analizy właściwości nanokompozytów polimerowych. Zastosowanie nanokompozytów polimerowych w silnikach niskiego napięcia zasilanych z przekształtników powinno przyczynić się do zwiększenia ich trwałości i w przyszłości pozwoli na uniknięcie denominacji parametrów znamionowych silników.

Słowa kluczowe: silnik elektryczny, układ izolacyjny, izolacja międzyzwojowa, przekształtnik PWM, przewód emaliowany, lakier nasycający, nanokompozyt polimerowy, wyładowania niepełne, trwałość izolacji

WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

d	– grubość warstwy lakieru,
k	– współczynnik krotności trwałości przy napięciu impulsowym,
R_a	– wartość średnia wysokości (poszczególnych punktów w topografii),
R_{ms}	– chropowatość (wartość średniokwadratowa wysokości poszczególnych punktów topografii),
S_{dr}	– przyrost pola powierzchni rzeczywistej w stosunku do pola skanowania,
S_{ku}	– kurtoza (asymetria położenia piku rozkładu wysokości),
S_{sk}	– skośność (szerokość piku rozkładu wysokości),
T	– temperatura,
ε	– przenikalność elektryczna,
U	– napięcie,
$\cos\phi$	– współczynnik mocy,
$\operatorname{tg}\delta$	– współczynnik strat dielektrycznych,
θ	– kąt dyfrakcji (kąt Bragga),
AC	– prąd zmienny (A lternating C urrent),
AFM	– mikroskopia sił atomowych (A tomic F orce M icroscope),
ASD	– napęd regulowany (A adjustable S peed D rives),
ASTM	– A merican S ociety for T esting and M aterials,
CIV	– napięcie zapłonu wyładowań niezupełnych (C orona I nitial V oltage),
CSI	– przekształtnik prądowy (C urrent S ource I nverter),
DC	– prąd stały (D irect C urrent),
DMA	– dynamiczna analiza mechaniczna (D ynamic M echanical A nalysis),
DSC	– skaningowa kalorymetria różnicowa (D ifferential S canning C alorimetry),
DTA	– różnicowa analiza termiczna (D ifferential T hermal A nalysis),
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (F ourier T ransform I nfrared S pectroscopy),
GTO	– tyrystor triodowy (G ate T urn- O ff),

EDS	– spektroskopia dyspersji energii – mikroanaliza rentgenowska (Energy Dispersive Spectroscopy),
IEC	– Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna (International Electrotechnical Commission),
IGTB	– tranzystor bipolarny z izolowaną bramką (Insulated Gate Bipolar Transistors),
IPN	– wzajemnie przenikające się sieci (Interpenetrating Networks),
MMT	– montmorylonit (montmorillonite),
MOSFET	– tranzystor polowy z izolowaną bramką (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor),
NEMA	– National Electrical Manufacturers Association,
NLN	– Nanokompozytowy Lakier Nasycający,
NLPE	– Nanokompozytowy Lakier na Przewody Emaliowane,
n.n.	– niskie napięcie ,
PWM	– modulacja szerokości impulsu (Pulse Width Modulation),
VFD	– przemiennik częstotliwości (Variable Frequency Drive),
PAM	– modulacja amplitudy impulsu (Pulse Amplitude Modulation),
PDF	– kartoteka z danymi identyfikacyjnymi proszkowego dyfraktometru (Powder Diffraction Files),
PEMP	– Polski Program Efektywnego Wykorzystania Energii w Napędach Elektrycznych (Polish Energy Efficient Motors Programme),
PET	– politereftalan etylenu (polyethylene terephthalate),
PE	– lakier poliestrowy,
PEI	– lakier poliestroimidowy,
RMS	– wartość średnia kwadratowa (Root Mean Square),
SAXS	– małokątowa dyfraktometria rentgenowska (Small Angle X-ray Scattering),
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscope),
SIMS	– spektroskopia masowa jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectroscopy),
SPD	– inteligentne urządzenie mocy Smart Power Device,
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (Transmission Electron Microscopy),

- TGA** – analiza termograwimetryczna (**T**hermogravimetic Analysis),
- TSD** – termostymulowana depolaryzacja (**T**hermally Stimulated Depolarization),
- VSI** – przekształtnik napięciowy (**V**oltage **S**ource **I**nverter),
- VPI** – impregnacja próżniowo-ciśnieniowa (**V**acuum **P**ressure **I**mpregnation),
- VOC** – lotne związki organiczne (**V**olatile **O**rganic **C**ompounds),
- WAXS** – szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (**W**ide **A**nge **X**-ray **S**cattering),
- WNZ** – wyładowania **n**iezupełne,
- XRD** – metoda dyfrakcji rentgenowskiej (**X**-**R**ay **D**iffraction).

1. WPROWADZENIE

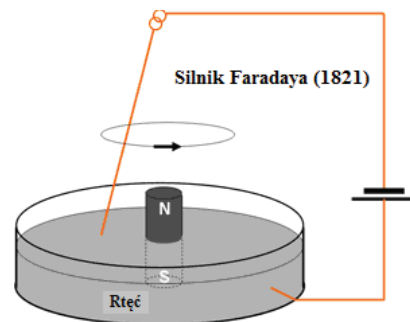
W ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w rozwoju napędów elektrycznych. Rozwój energoelektroniki oraz techniki mikroprocesorowej spowodował w szczególności upowszechnienie nowoczesnych przekształtników energoelektronicznych [10, 15, 104, 114, 115, 123, 156, 214, 223, 240]. Rozwój ten był stymulowany coraz większymi wymaganiami, dotyczącymi sterowania silników elektrycznych, ich sprawności oraz energooszczędności. Jednak wiąże się on z koniecznością zwiększenia odporności izolacji na dodatkowe narażenia elektryczne i cieplne, przy jednoczesnym zmniejszeniu jej grubości [8, 11, 40, 41, 56, 62¹⁾, 64, 69, 70, 73, 75, 76, 78, 79, 89, 92, 97, 131, 139, 150, 189, 225, 238, 269, 272, 276, 296, 306, 309]. Zwiększonym wymaganiom mogą sprostać materiały dielektryczne, wykorzystujące nowe technologie wytwarzania [99, 137, 164, 188, 198, 199, 250, 251, 265].

O aktualności podjętego tematu świadczy duży wzrost liczby artykułów dotyczących układów izolacyjnych silników, które ukazały się w ostatnich latach [6, 9, 10-12, 27, 40, 41, 61, 63, 77, 82, 89, 90, 96, 98, 111, 127, 128, 186, 189, 190, 193, 194, 195, 206, 224, 225, 238, 290, 295, 298, 306]. Widoczne duże zainteresowanie tą tematyką wynika z rosnącego zapotrzebowania w przemyśle, a także w gospodarstwach domowych na nowoczesne energooszczędne silniki o udoskonalonych właściwościach ruchowych. Zwiększone wymagania wymusiły konieczność wprowadzania nowych technologii i nowych materiałów elektroizolacyjnych, w tym nanokompozytów polimerowych [9, 18, 26, 27, 29, 38, 61, 63, 65-68, 72, 77, 82-84, 86, 87, 89, 96, 99, 111, 117, 127-129, 140, 142, 152, 155, 175, 179, 187, 188, 190, 197, 202, 204, 205, 206, 224, 238, 250, 257, 261, 264, 265, 269, 274, 290, 295, 297, 298, 306, 311].

1.1. Rodzaje silników elektrycznych - rys historyczny

Silnik elektryczny jest to maszyna zamieniająca energię elektryczną na pracę mechaniczną. Model silnika elektrycznego po raz pierwszy zademonstrował brytyjski uczony Michael Faraday już w 1821 r. W doświadczeniu Faradaya prąd płynął przez przewód zawieszony nad naczyniem z rtęcią, w którym w środku został umieszczony magnes (rys. 1.1). Obwód między baterią a przewodem zamykany był przez rtęć. Prąd oddziałując z polem magnetycznym magnesu powodował obroty przewodu wokół magnesu – po raz pierwszy energia elektryczna została zamieniona na energię kinetyczną [121].

W tabeli 1.1 przedstawiono w skrócie historię rozwoju silników [107, 121, 143]. W 1822 r. Philip Barlow skonstruował pierwszy



Rys. 1.1. Pierwszy model silnika elektrycznego z 1821 r. [121]

¹⁾ Pogrubioną czcionką podano publikacje własne.

prototyp silnika elektrycznego. Natomiast urządzenie zawierające już trzy główne elementy silnika prądu stałego: stojan, wirnik i komutator w 1828 r. skonstruował węgierski fizyk Anyos Jedlik. Znajduje się ono w muzeum w Budapeszcie i nadal działa. W 1832 r. brytyjski uczyony Wiliam Sturgeon zbudował pierwszy silnik komutatorowy prądu stałego zdolny napędzać maszynę, a w 1837 r. zastosował go do napędu rotacyjnej prasy drukarskiej. Ze względu na brak odpowiedniego źródła energii elektrycznej nie osiągnął on jednak sukcesu komercyjnego. Tak więc jeszcze w wiele lat po odkryciu Faradaya silnik pozostawał nadal wynalazkiem w zasadzie laboratoryjnym. Nowoczesny silnik prądu stałego, który został zastosowany w przemyśle wynalazł Gramme dopiero w 1873 r. Sprague oraz Edison wprowadzili silniki prądu stałego do napędu trolejbusów w Chicago w 1892 r.

TABELA 1.1

Najważniejsze fakty z historii rozwoju silników elektrycznych

Rok	Wynalazca	Wkład w rozwój silników
1821	Michael Faraday	pierwszy model silnika – przetransformowanie energii elektrycznej w energię kinetyczną
1822	Philip Barlow	pierwszy prototyp silnika elektrycznego
1828	Anyos Jedlik	prototyp silnika elektrycznego zawierającego stojan, wirnik i komutator (do tej pory działa)
1834	Thomas Davenport	silnik prądu stałego, zastosowany do napędu kolejki elektrycznej – zabawki
1834	Moritz Herman Jacobi	silnik elektryczny prądu stałego z komutatorem, zasilany z ogniw galwanicznych, zastosowany do napędu łódki
1837	Thomas Davenport	silnik z elektromagnesem zastosowany do napędu wiertarki i tokarki oraz silnik napędzający prasę drukarską – pierwszy patent na silnik
1837	Robert Dawidson	silnik reluktancyjny prądu stałego, zastosowany do napędu lokomotywy elektrycznej w 1842 r.
1873	Zenobe Gramme	nowoczesny silnik prądu stałego po raz pierwszy używany w przemyśle
1880	Thomas Edison	pierwszy mikrosilnik zastosowany do elektrycznego pióra do sporządzania matryc powielaczowych
1888	Nikola Tesla	2-fazowy asynchroniczny silnik indukcyjny prądu zmiennego
1889	Michał Doliwo-Dobrowolski	silnik 3-fazowy asynchroniczny z wirnikiem klatkowym
1892	Frank Julian Sprague oraz Thomas Edison	wprowadzenie silników prądu stałego do napędu trolejbusów w Chicago
1902	Ernst Danielson	silnik synchroniczny, o regulowanej prędkości obrotowej
1902	A. Zahden	silnik liniowy, który działa według zasady wykorzystywanej aktualnie – patent

Asynchroniczny silnik indukcyjny prądu zmiennego wynalazł Nikola Tesla w 1888 r. Opracował on również system generowania i przesyłu prądu przemiennego, co zrewolucjonizowało przemysł. Silnik 3-fazowy **asynchroniczny z wirnikiem klatkowym** skonstruował M. Doliwo-Dobrowolski, pracujący w niemieckiej firmie AEG rosyjski inżynier polskiego pochodzenia, pionier techniki prądu 3-fazowego.

Silnik synchroniczny o regulowanej prędkości obrotowej wynalazł natomiast E. Danielson w 1902 r. W tym samym roku A. Zahden otrzymał patent na silnik liniowy pracujący według wykorzystywanej aktualnie zasady działania [107, 121, 143].

Masowa produkcja i wykorzystanie przemysłowe silników elektrycznych możliwe się stały dopiero, kiedy rozwiązane zostały problemy wytwarzania i przesyłu energii elektrycznej.

Początkowo regulacje parametrów wyjściowych silników elektrycznych stosowano w bardzo ograniczonym zakresie, głównie w silnikach prądu stałego [240]. Znaczącym postępem było wprowadzenie w 1891 r. tzw. układu Leonarda [166], który przez prawie 100 lat, aż do wynalezienia **przekształtników** tyrystorowych, był jedynym praktycznym układem regulacji prędkości przy stałej częstotliwości sieci. Koszt takiego układu był bardzo duży, więc opłacało się go stosować tam, gdzie przy dużych mocach potrzebna była regulacja prędkości w bardzo szerokim zakresie [237].

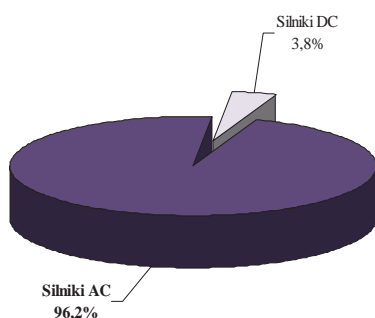
W pierwszej połowie XX wieku w przemyśle najpowszechniej stosowano silniki elektryczne trójfazowe prądu przemiennego, w których jednak trudno jest regulować prędkość lub moment obrotowy. Dlatego pracowały one przy stałej lub regulowanej skokowo prędkości obrotowej, albo stosowano przekładnie mechaniczne. Regulację parametrów wyjściowych silników stosowano głównie do silników prądu stałego [240].

Rozwój elementów półprzewodnikowych w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych spowodował rozwój automatyki napędu elektrycznego. Rozpoczął się okres szerokiego stosowania tyrystorowych przekształtników do silników prądu stałego. Pod koniec lat 1980-tych, po wprowadzeniu tyrystorów wyłączalnych typu GTO oraz tranzystorów mocy IGBT, rozwinęła się masowa produkcja przemienników częstotliwości, stosowanych do zasilania silników prądu przemiennego [240].

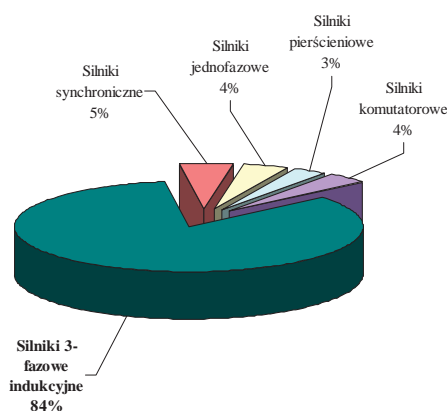
Zasada działania silników elektrycznych pozostaje do dziś, po prawie 200. latach, wciąż ta sama, choć udoskonalana jest ich konstrukcja, technologia wytwarzania oraz sposób zasilania. Rozwój w tej dziedzinie wymaga wprowadzania coraz lepszych materiałów magnetycznych, przewodzących, izolacyjnych i konstrukcyjnych oraz uzyskiwania żądanych właściwości ruchowych, zmniejszania gabarytów, zwiększenia sprawności, jak również spełnienia wymagań ochrony środowiska [237, 269].

Aktualnie silniki elektryczne są największym odbiorcą energii elektrycznej – zużywają ponad połowę wyprodukowanej przez elektrownie energii elektrycznej na świecie, a dwie trzecie energii pobieranej przez przemysł. Poprawa efektywności energetycznej silników elektrycznych może więc znacznie ograniczyć zużycie energii elektrycznej, której wytwarzanie, jak wiadomo, ma negatywny wpływ na środowisko naturalne [15, 123]. Według danych Polskiego Programu Efektywnego Wykorzystania Energii w Napędach Elektrycznych PEMP (Polish Energy Efficient Motor Programme) silniki prądu przemiennego stanowiły w 2003 r. ponad 96% całkowitej ilości sprzedanych silników w Unii Europejskiej (rys. 1.2). Ze względu na obniżające się koszty technologii płynnej regulacji prędkości obrotowej 3-fazowych silników indukcyjnych, obecnie obserwuje się tendencję wypierania silników prądu stałego z wielu zastosowań. Udział w przychodach ze sprzedaży silników prądu przemiennego w 2003 r. pokazuje

rysunek 1.3. Udział silników 3-fazowych indukcyjnych wynosił 84% [115], z kolei 87% wszystkich silników prądu przemiennego, to silniki klatkowe o mocach 0,75 – 200 kW [114]. Na rynku europejskim dominują więc silniki prądu przemiennego, a wśród nich silniki indukcyjne klatkowe. Podobne tendencje występują również na świecie.



Rys. 1.2. Udział sprzedanych silników prądu stałego i przemiennego w UE w 2003 r. [114, 115]



Rys. 1.3. Udział w przychodach ze sprzedaży silników prądu przemiennego w UE w 2003 r. [114, 115]

Najpowszechniejszym, produkowanym w milionach sztuk rocznie typem silnika jest asynchroniczny **silnik indukcyjny klatkowy**, w którym wirnik wytwarza pole magnetyczne przez indukcję stojana podobną do transformatorowej, a uzwojenie wirnika jest zwarte. Zakres mocy tych silników obejmuje od ułamków kW do kilkudziesięciu MW [237]. Ze względu na prostotę budowy i odporność wirnika, silniki klatkowe charakteryzuje wyjątkowo wysoka trwałość i niezawodność oraz niski koszt wytwarzania i eksploatacji. Ich wadą jest jednak brak bezpośredniej możliwości regulacji prędkości obrotowej, a także gwałtowny rozruch [135, 237].

Krótką charakterystykę silników prądu przemiennego synchronicznych oraz asynchronicznych pierścieniowych i klatkowych przedstawiono w tabeli 1.2. [135, 237, 269].

Obecnie wady silników klatkowych eliminuje zastosowanie nowoczesnych przekształtników, w których sterowanie prędkości silników realizowane jest najbardziej ekonomiczną metodą zmiany częstotliwości zasilania. Do tego celu stosowane są (nawet w zakresie wielkich mocy) przekształtniki PWM (Pulse Width Modulation), budowane na tranzystorach bipolarnych z izolowaną bramką IGBT lub na tranzystorach polowych mocy MOSFET. Dzięki stosowaniu wysokich częstotliwości łączeń (5–50 kHz) uzyskuje się zbliżony do sinusoidalnego kształt prądu i małe straty [123]. Jednak bardzo krótkie czasy przełączenia nowoczesnych elementów elektronicznych powodują bardzo duży gradient napięcia. Wskutek tego naprężenia elektryczne w uzwojeniu stojana są całkowicie odmienne od tych, jakie występują przy zasilaniu przy częstotliwości sieciowej. Powodują one dodatkowe, znaczne narażenia układu izolacyjnego silnika, w szczególności izolacji międzyzwojowej. Występujące przepięcia o dużej częstotliwości mogą spowodować pojawienie się wylądowań niezupełnych i degradację izolacji.

TABELA 1.2

Krótką charakterystyka silników prądu przemiennego synchronicznych oraz asynchronicznych pierścieniowych i klatkowych

Cecha	Silniki prądu przemiennego		
	Silnik synchroniczny	Silnik pierścieniowy	Silnik klatkowy
Moment rozruchowy	nie posiada momentu rozruchowego; aby go wytworzyć stosuje się klatkę rozruchową, maszynę napędową lub rozruch częstotliwościowy	ma duży moment rozruchowy, prosty rozruch przez bezpośrednie przyłączenie do sieci. Aby zmniejszyć prąd rozruchowy stosuje się: oporniki w obwodzie wirnika, przełącznika gwiazda-trójkąt, przekształtnik	wirniki głębokożłobkowe, dwuklatkowe, przełącznik gwiazda-trójkąt, przekształtnik
Prędkość obrotowa	prędkość stała, która nie zależy od obciążenia	prędkość wyraźnie zależy od obciążenia i zmniejsza się wraz z jego wzrostem	
Regulacja prędkości obrotowej	przez zmianę częstotliwości napięcia zasilającego lecz w małym zakresie układ Leonarda – w silnikach dużej mocy	przez zmianę rezystancji (napięcia) stojana lub wirnika, częstotliwości napięcia zasilającego	regulacja skokowa przez zmianę liczby par biegunów, przez zmianę częstotliwości napięcia zasilającego
Regulacja współczynnika mocy $\cos \varphi$	jest możliwa przez regulację prądu wzbudzenia	nie ma możliwości regulacji współczynnika mocy, a jego wartość zależy wyłącznie od stanu obciążenia (przy znamionowym obciążeniu $\cos \varphi$ wynosi zwykle około 0,8)	
Wpływ napięcia zasilania na moment	proporcjonalnie do napięcia, zmniejsza się wartość momentu	wartość momentu zmniejsza się proporcjonalnie do kwadratu napięcia, co przy dużych wahaniami napięcia sieci może grozić przerwaniem ciągłości pracy silnika	
Koszty	bardzo drogi	drogi	tani
Zalety	w napędach najwyższych mocy jest istotny nawet niewielki zysk sprawności (dzięki możliwości regulacji $\cos \varphi$)	dobre właściwości ruchowe i regulacyjne	wysoka trwałość i niezawodność, niski koszt wytwarzania i prostota obsługi (zużyciu podlegają tylko łożyska).
Wady	skomplikowany w eksploatacji, wymaga dodatkowych urządzeń i aparatury	brak bezpośredniej możliwości regulacji prędkości obrotowej skomplikowana budowa	gwałtowny rozruch
Korzyści z zastosowania przekształtnika	rozruch, regulacja prędkości obrotowej (w małym zakresie)	łagodny rozruch, płynna regulacja prędkości obrotowej, oszczędność energii do 50%, jednoczesne zabezpieczenie przeciw przeciążeniu i zwarciom w obwodach silnika oraz łatwość automatycznego sterowania	

Z tego względu, zanim problem został rozpoznany, pierwsze silniki zasilane z przekształtników miały znacznie skrócony czas życia. Obecnie producenci silników stosują zwykle dodatkowe środki zwiększające odporność na takie narażenia (Inverter Duty AC Motors) w silnikach przeznaczonych do pracy z przekształtnikami, a wiele firm stosuje również specjalne układy izolacyjne (ang. Inverter Grade Insulation System) [111, 104].

Szacuje się, że regulowane napędy elektryczne oparte na półprzewodnikowych przekształtnikach pobierają 1/8 energii zużywanej przez napędy nieregulowane [116]. Podczas gdy w światowym przemyśle większość energii zużywają silniki elektryczne, to tylko 5% z nich to silniki o regulowanej prędkości. Szacuje się, że te 5% silników elektrycznych oszczędza energię wyprodukowaną przez 10 elektrowni i zapobiega rocznie emisji 68 milion ton gazów cieplarnianych. Oblicza się, że przemysłowe stosowanie nowych, energooszczędnych technologii półprzewodnikowych może spowodować oszczędności do 88%, dzięki bardziej sprawnym silnikom i lepszym zarządzaniem energią [116].

1.2. Rodzaje izolacji w silnikach elektrycznych

Już w 1729 Stephen Gray odkrył, że niektóre materiały przewodzą elektryczność, a inne nie [121]. W dziesięć lat później Jean Theophile Desaguliers zaproponował dla materiałów nieprzewodzących nazwę "izolator" a dla przewodzących "przewodnik". Natomiast termin "dielektryk" (od słów "dia-electric") został utworzony przez angielskiego filozofa i naukowca Williama Whewella na prośbę Michaela Faradaya dla materiału, który w polu elektrycznym ulega polaryzacji. Termin „izolator” wskazuje na niską przewodność elektryczną, natomiast termin „dielektryk” wskazuje na wysoką polaryzowalność materiału izolacyjnego. Początkowo na izolację używano mineralnych i organicznych materiałów naturalnych – powietrza, substancji organicznych i mineralnych. Spośród materiałów organicznych był to np. bursztyn, kałafonia lub rogi zwierzęce. Od początku XIX wieku rozwój elektrotechniki przyczynił się do odkrywania właściwości dielektrycznych kolejnych materiałów organicznych, takich jak jedwab, wosk, papier, olej, gutaperka, a następnie do powstawania izolacji na bazie nowych tworzyw sztucznych i kompozytów, a w ostatnich latach nanokompozytów. Historię odkryć w dziedzinie materiałów elektroizolacyjnych opartych na materiałach organicznych przedstawiono poglądowo w tabeli 1.3. (W różnych źródłach podawane są często różne daty odkryć i różni odkrywcy, co może wynikać z podawania daty pierwszej syntezy, daty patentu lub wprowadzenia wynalazku na rynek) [53, 120, 121].

Silniki elektryczne zawierają materiały elektrycznie przewodzące, materiały magnetyczne oraz materiały izolacyjne. W zasadzie o możliwościach i wydajności maszyny decydują tylko materiały aktywne: magnetyczne i przewodzące. Izolacja zapewnia jedynie przepływ elektryczności określonymi torami. Materiały izolacyjne powinny więc zajmować jak najmniej miejsca i zapewniać izolację między przyległymi przewodami elektrycznymi oraz między przewodami a sąsiednim materiałem, który ma potencjał ziemi. Drugim, obok zwiększenia zawartości materiałów czynnych, powodem dążenia do stosowania minimalnej grubości izolacji jest zwiększenie przepływu ciepła, który jest odwrotnie proporcjonalny do grubości materiału [269].

TABELA 1.3

Ważniejsze odkrycia w dziedzinie materiałów elektroizolacyjnych opartych na materiałach organicznych

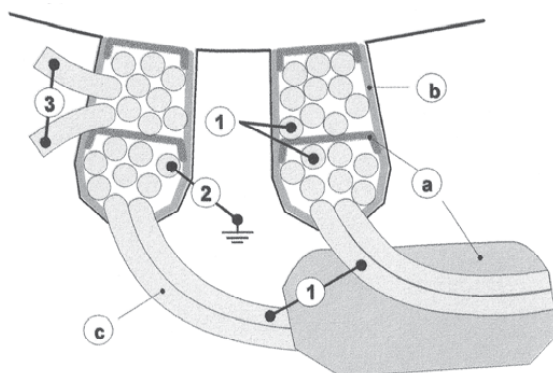
Rok	Wynalazca	Wkład w rozwój materiałów elektroizolacyjnych
1828	Joseph Henry	wynalezienie pierwszego przewodu nawojowego izolowanego (w obwoju z włókna jedwabnego)
1835	Henri Victor Regnault	wynalezienie (przypadkowe) polichloroku winylu (PVC)
1844	Charles Goodyear	opatentowanie wulkanizacji kauczuku
1855	Alexander Parkers	wynalezienie półsyntetycznego tworzywa polimerowego, nazwanego później celuloidem
1877	W. R. Fitting i R. Paul	wynalezienie polimetakrylanu metylu PMMA (opatentowanego w 1933 przez Otto Röhma pod nazwą Plexiglas)
1887	Sebastian Ziani de Ferranti	patent na izolację kabli wysokonapięciowych z papieru impregnowanego woskiem
1898	Hans von Pechman	wytworzenie polietylenu
1907	Leo Hendrik Baekeland	wynalezienie żywicy fenolowej nazwanej bakelitem (patent 1909)
1926	Waldo L. Semon	wynalezienie plastyfikowanego polichloroku winylu
1930	DuPont	wynalezienie Neoprenu – kauczuku syntetycznego (w oparciu o prace Juliusa Nieuwlanda)
1930	Pierre Castan i Sylvan Greenlee	wynalezienie żywicy epoksydowej
1935	Wallace Carothers	opatentowanie żywicy poliamidowej nazwanej Nylonem
1936	Carlton Ellis	opatentowanie żywicy poliestrowej
1938	Roy J. Plunkett	odkrycie (przypadkowe) politetrafluoroetylenu (PTFE)
1941	British Calico Printers	opracowanie politereftalanu etylenu (PET) do produkcji włókien syntetycznych
1942	W. E. Hanford i D. F. Holmes	opatentowanie poliuretanu
1950	Karl Ziegler i Giulio Natta	wynalezienie polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) oraz polipropylenu
1953	Daniel W. Fox	odkrycie poliwęglanu
1961	Du Pont	wprowadzenie poliamidów aromatycznych Nomex (aramidów)
1965	Stephanie Kwolek	wynalezienie aramidu Kelvar
1977	H. Shirakawa, A. MacDiarmid i A. J. Heeger	wynalezienie polimeru przewodzącego
1980	Kaneka Corporation	wynalezienie poliimidu (folii)
1990	Toyota	wytworzenie pierwszego nanokompozytu polimerowego (montmorylonit/nylon 6) zastosowanego do pokrywy paska rozrządu

Materiał izolacyjny można zdefiniować jako materiał o pomijalnie małej konduktywności elektrycznej, stosowany w celu oddzielenia od siebie części przewodzących o różnych potencjałach elektrycznych. Z kolei układ izolacyjny definiuje się jako „strukturę izolacyjną zawierającą jeden lub więcej materiałów elektroizolacyjnych wraz ze związanymi z nią częściami przewodzącymi, stosowaną w urządzeniu elektrycznym” [221].

Postęp w konstrukcji silników powoduje, że silnik o danej mocy ma coraz mniejsze rozmiary i może pracować przy wyższych temperaturach roboczych [195]. Jednocześnie uszkodzenie izolacji, obok uszkodzeń łożysk, jest najczęstszą przyczyną awarii silnika elektrycznego. Zapotrzebowanie na coraz bardziej wydajne i niezawodne maszyny elektryczne przyczynia się do rozwoju izolacji o większej wytrzymałości i zajmującej mniej miejsca.

Składniki układu izolacyjnego maszyn wirujących można generalnie podzielić na dwie kategorie [112, 217]. Składniki kategorii I, czyli główne składniki izolacji, są to (rys. 1.4):

- izolacja fazowa, oddzielająca uzwojenia jedno od drugiego;
- izolacja główna, oddzielająca uzwojenia od rdzenia magnetycznego, na przykład izolacja żłobkowa (z wyjątkiem klinów, zamknięć lub wypełnień górnej części żłobka);
- izolacja międzyzwojowa (przewodu) – izolacja na przewodzie nawojowym stanowiąca pokrycie żywiczne (emalia) lub owinięcie włóknem bądź taśmą;
- lakiery izolacyjne – lakiery rozpuszczalnikowe i bezrozpuszczalnikowe.



Rys. 1.4. Schemat układu izolacyjnego stojana:

a – przekładka fazowa w żłobku i w czołach uzwojeń,
 b – wykładzina żłobkowa, c – izolacja zwojowa; 1 – izolacja międzyfazowa, 2 – izolacja żłobkowa (główna),
 3 – izolacja międzyzwojowa [8]

Składniki izolacji kategorii II są to z kolei: izolacja przewodów szeregowych/równoległych (tak jak stosuje się ją dla uzwojeń wysokonapięciowych), izolacja pomiędzy uzwojeniem głównym i pomocniczym stosowana w silnikach jednofazowych, izolacja międzywarstwowa między kolejnymi warstwami izolowanych przewodów tego samego uzwojenia (tej samej fazy), koszulki i rurki, kliny żłobkowe i zamknięcia, taśmy zabezpieczające i sznury mocujące oraz izolacja przewodów wyprowadzeniowych [217].

Wczesne generacje napędów o zmiennej częstotliwości (VDF – Variable Frequency Drive), czyli silników zasilanych z przemienników częstotliwości miały być kompatybilne z każdym silnikiem indukcyjnym. Stwarzały one przede wszystkim problem cieplny, a popularnym rozwiązaniem było wówczas stosowanie do VDF silników o zwiększonej sprawności (o większej zawartości materiałów czynnych). Dalszy postęp w technice mikroprocesorów i półprzewodników umożliwił poprawę charakterystyk i niezawodności VDF i obniżenie ich ceny.

Obecnie standardem jest stosowanie napędów regulowanych (ASD – Adjustable Speed Driver) typu silnik indukcyjny klatkowy z przekształtnikiem napięciowym o modulowanej szerokości impulsu PWM, zbudowany na tranzystorach IGBT. Pod koniec lat dziewięćdziesiątych XX wieku spowodowało to konieczność zmian w układzie izolacyjnym, nie zmienianym w zasadzie od trzydziestu lat. Jako pierwszy zmiany wprowadził U.S. Electrical Motors opracowując Inverter Grade Insulation System, który polegał w zasadzie tylko na zwiększeniu grubości izolacji. Następnie firmy U.S. Electrical Motors wraz z Phelps Dodge opracowały pierwszy przewód emaliowany o zwiększonej odporności na wyładowania koronowe (bez zwiększania grubości izolacji) [297].

Jednak przekształtniki stwarzają dodatkowe, niespotykane wcześniej narażenia izolacji. Mogą powodować znaczne przepięcia oraz nierównomierny rozkład napięć w uzwojeniu, a w konsekwencji pojawienie się wyładowań niezupełnych. Wyładowania te, w układzie izolacyjnym niskiego napięcia, opartym o materiały organiczne, w krótkim czasie degradują izolację i powodują uszkodzenie silnika. Największe problemy dotyczą izolacji międzyzwojowej. Izolacja międzyzwojowa silników niskonapięciowych (n.n.) jest to zwykle izolacja polimerowa. Potrzebne są więc nowe materiały odporne na takie narażenia. Prawie równoległe z pojawieniem się tych problemów, w latach dziewięćdziesiątych XX wieku rozpoczął się burzliwy rozwój nanotechnologii. Nanotechnologia umożliwia między innymi tworzenie nowych materiałów o niespotykanych dotąd właściwościach. Wśród nich są tzw. nanokompozyty polimerowe, które można stosować do wytworzenia izolacji elektrycznej.

Celem pracy było przedstawienie propozycji rozwiązania problemu dotyczącego izolacji silników niskonapięciowych zasilanych z przekształtników przy zastosowaniu nanokompozytów polimerowych.

W pracy dokonano przeglądu materiałów stosowanych w układzie izolacyjnym silników niskiego napięcia i opisano problemy związane z izolacją międzyzwojową w silnikach elektrycznych z przekształtnikami, a także aktualnie stosowane sposoby ich rozwiązania (rozd. 2).

Na podstawie literatury przedstawiono rodzaje nanokompozytów polimerowych, sposoby ich wytwarzania i właściwości, a także obecne i perspektywiczne zastosowania nanokompozytów, w szczególności możliwości uzyskania odpowiednich materiałów elektroizolacyjnych (rozd. 3). W rozdziale 3 dokonano także przeglądu hipotez dotyczących mechanizmów poprawy właściwości w nanokompozytach.

Rozdział 4 dotyczy izolacji przewodów emaliowanych. Opisano w nim wyniki badań odporności konwencjonalnych przewodów emaliowanych na narażenia, jakie stwarzają przekształtniki PWM, stosowane sposoby wytwarzania nanokompozytowych lakierów na przewody emaliowane NLPE, jak również właściwości NLPE wytworzonych metodą opracowaną przy współudziale autorki.

W rozdziale 5 przedstawiono i omówiono wyniki wieloletnich badań prowadzonych przez autorkę w dziedzinie nanokompozytowych lakierów nasycających NLN.

W podsumowaniu (rozdz. 6) wykazano, że nanokompozytowe lakiery NLPE oraz NLN, wchodzące w skład izolacji międzyzwojowej, charakteryzują się lepszymi właściwościami od konwencjonalnych. Zwłaszcza dotyczy to wielokrotnie większej odporności na wyładowania niezupełne występujące przy napięciu impulsowym z przekształtnika. Zaproponowano również metody analizy właściwości nanokompozytów polimerowych. Stwierdzono, że zastosowanie nanokompozytów polimerowych w silnikach niskiego napięcia zasilanych z przekształtników powinno przyczynić się do zwiększenia ich trwałości, co w przyszłości pozwoli na uniknięcie stosowania denominacji parametrów znamionowych silników.

2. WYMAGANIA STAWIANE IZOLACJI MIĘDYZWOJOWEJ W SILNIKACH NISKONAPIĘCIOWYCH

Produkcja silników w Polsce została zapoczątkowana w 1919 roku w Bielsku-Białej. Były to silniki klatkowe budowy zamkniętej do napędu krosien tkackich. Po drugiej wojnie światowej wprowadzano kolejne serie silników indukcyjnych klatkowych. W 1964 r. wdrożono serię „e” silników spełniającą wymagania norm DIN i IEC. W następnych latach ciągle udoskonalano rozwiązania technologiczne i konstrukcyjne, w celu poprawy parametrów eksploatacyjnych silników. W latach 1972 – 1976 uruchomiono serię „f”, a następnie w latach 1987 – 1991 serię „g” silników. Autorka brała udział w opracowywaniu i wdrażaniu układów izolacyjnych do obu tych serii silników. W ostatnich latach zaczęto wdrażać najnowszą serię „h” silników indukcyjnych [31, 52] Aktualnie w kraju silniki indukcyjne klatkowe produkuje Grupa Cantoni, w skład której wchodzi następujące fabryki silników: Besel w Brzegu, Indukta w Bielsku-Białej, Celma w Cieszynie i Emit w Żychlinie oraz fabryka silników Tamel w Tarnowie, która wchodzi w skład Grupy ATB Motors.

Układ izolacyjny silnika indukcyjnego klatkowego to w zasadzie tylko układ izolacyjny stojana. Wirnik zwykle zawiera nieizolowane uzwojenie klatkowe zwarte wykonane z aluminium, miedzi bądź stopów miedzi [237, 269]. Przy normalnej pracy indukowane w wirniku napięcia są niskie, prąd płynie więc przez uzwojenie klatkowe, którego przewodność jest znacznie większa od przewodności stalowego rdzenia wirnika. Znaczne prądy w uzwojeniu klatkowym mogą pojawić się jedynie podczas rozruchu silnika i wówczas mogą występować wyładowania iskrowe między prętami a rdzeniem. Dlatego izolację uzwojenia klatkowego stosuje się jedynie w bardzo rzadkich przypadkach, np. w silnikach pracujących w warunkach zagrożenia wybuchem [269].

Trwałość eksploatacyjna silnika często zależy od trwałości jego układu izolacyjnego [217, 221]. W czasie eksploatacji izolacja silników poddawana jest oddziaływaniu wysokiej temperatury, pola elektrycznego, naprężeń mechanicznych (stałych, wibracyjnych i udarowych) oraz oddziaływaniom środowiskowym (wilgoć, czynniki agresywne, pyły) [145]. Ponadto izolacja musi wytrzymywać narażenia występujące przy wytwarzaniu układu izolacyjnego.

2.1. Rozwój izolacji w silnikach elektrycznych

W pierwszych silnikach do impregnacji stosowano żywice naturalne. Na izolację przewodu używana była bawełna, jedwab i len. W porównaniu z obecnie stosowanymi przewodami emaliowanymi, przewody nasycane w oplocie były grubsze, sztywniejsze, trudniejsze do nawijania i o znacznie mniejszej ciepłoodporności. Stopniowe wprowadzanie – od końca lat dwudziestych do lat czterdziestych ubiegłego wieku – syntetycznych żywic i lakierów doprowadziło do opracowania przewodów emaliowanych, które stosuje się do dziś. Od połowy XX. wieku rozpoczął się okres szybkiego rozwoju nowych materiałów polimerowych, które znalazły również zastosowanie w układzie izolacyjnym silnika. Rozwój ten zahamował kryzys lat osiemdziesiątych. Do lat sześćdziesiątych uzwojenia wspinane tworzone były ręcznie lub nawijane maszynowo przy ręcznym prowadzeniu przewodu. Po wyjęciu z formy uzwojenia wkładano ręcznie do żłobka stojana lub wirnika, używając do tego celu drewnianego lub wyścielanego młotka. Ze względu na bardzo dużą ilość produkowanych silników małych i średnich mocy wprowadzono uzwajanie automatyczne [269]. Obecnie w celu zwiększenia mocy silnika o danym wzniosie osi wału, lub zmniejszenia silnika o danej mocy, przy projektowaniu izolacji dąży się do zwiększenia naprężeń elektrycznych oraz przewodności cieplnej izolacji. Tendencje te powodują niewielkie tylko zmiany w układzie izolacyjnym, często bez opisywania ich jako nowego układu izolacyjnego, czy zmiany nazwy handlowej. Motorem zmian jest zmniejszenie kosztów materiałów oraz generalnie zastąpienie lakierów rozpuszczalnikowych bezrozpuszczalnikowymi. Dzięki temu zmniejsza się zanieczyszczenie środowiska, przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów. Wprowadzane są również nowe technologie nasycania. Od lat dziewięćdziesiątych XX wieku główni dostawcy materiałów izolacyjnych oferują pełny układ izolacyjny wraz z podstawowym know-how dotyczącym ich stosowania.

Kiedy w latach od sześćdziesiątych i siedemdziesiątych wprowadzano automatyczne uzwajanie stojanów silników indukcyjnych, powstał problem odporności izolacji na narażenia mechaniczne. Podczas automatycznego uzwajania przewody nawojowe podlegają znacznym narażeniom na rozciąganie, przeginanie i ścieranie, więc elastyczność oraz odporność izolacji przewodu na te narażenia stała się krytyczna. Stwierdzono, że przewód nawojowy powinien być wykonywany z miedzi o małej sprężystości (nie zawierającej np. szczątkowej ilości srebra) i odpowiednio wyżarzany po przeciągnięciu na odpowiednią średnicę drutu, aby można było stosować mniejsze naciągi przy uzwajaniu. Przy dużych naciągach może nastąpić uszkodzenie izolacji, jak również wzrost rezystywności żyły. W tym okresie opracowano przewody emaliowane dwuwarstwowe, w których zewnętrzna warstwa emalii (ang. overcoat) charakteryzowała się zmniejszonym współczynnikiem tarcia [289]. Przewody takie są mniej narażane przy nawijaniu i wciąganiu uzwojeń do żłobków, co umożliwia jednocześnie uzyskanie większych współczynników wypełniania żłobka.

Przy zautomatyzowanym uzwajaniu również izolacja żłobkowa, wstrzeliwana automatycznie do żłobka, musi wykazywać odpowiednie właściwości mechaniczne i odporność na rozdarcie. Najczęściej na izolację żłobkową silników n.n. stosuje się folię z politereftalanu etylenu (PET). Folia poliimidowa o doskonałych właściwościach dielektrycznych i cieplnych, ze względu na wysoką cenę, jest stosowana w układach izolacyjnych, od których wymagana jest duża niezawodność i wysoka ciepłoodporność. Na izolację żłobkową i międzyfazową stosuje się również lepiej przesypane, giętkie

materiały warstwowe, zawierające folię oklejoną jedno- lub dwustronnie papierem izolacyjnym, tkaniną szklaną lub włókniną – typu tereszpan lub triaszpan (preszpan – folia PET), włóknina PET – folia PET, tkanina szklana – folia PET, papier aramidowy Nomex-folia PET lub folia poliamidowa – papier Nomex. Używane są również tkaniny szklane, włókniny PET i papier Nomex oklejone obustronnie folią PET.

Jedynie formowanie czoł uzwojeń i wkładanie przekładek w czołach uzwojeń nie jest zautomatyzowane i spowalnia masową produkcję. W okresie wprowadzania automatycznego uzwojania powstał więc problem ewentualnej eliminacji przekładek w czołach w silnikach mniejszej mocy, co jednak nie zostało wprowadzone na większą skalę.

Następnym problemem przy masowej produkcji jest impregnacja uzwojeń. Próbowano ją wyeliminować, stosując przewody z tzw. warstwą samospiekającą emalii z lakieru termoplastycznego oraz odpowiednią, pokrytą również termoplastycznym lakierem izolację żłobkową i przekładki. W takim termospekialnym układzie izolacyjnym warstwa lakieru termoplastycznego rozmięka w podwyższonej temperaturze i skleja zwoje oraz pozostałe składniki izolacji. Siła wiążąca lakieru termoplastycznego jest jednak wyraźnie niższa niż tradycyjnego lakieru nasycającego i obniża się wraz z temperaturą. Nie udało się więc w ten sposób wyeliminować impregnacji, a przewody z warstwą samospiekającą są rzadko stosowane, tylko w małych silnikach. Opracowano natomiast szybsze i bardziej skuteczne, niż tradycyjna metoda zanurzeniowa, technologie nasycania, np. metodą próżniowo ciśnieniową VPI (Vacuum Pressure Impregnation), przepływową czy kroplową [289].

2.2. Charakterystyka izolacji w silnikach elektrycznych niskiego napięcia

Główne składniki układu izolacyjnego silnika (rozd. 1.1), a w szczególności stojana silnika indukcyjnego klatkowego, tworzą izolację międzyzwojową, międzyfazową oraz żłobkową. Najistotniejszym elementem układu izolacyjnego jest izolacja międzyzwojowa, która stanowi również główny element pozostałych izolacji. Izolację żłobkową i międzyfazową w zasadniczej części tworzy też izolacja międzyzwojowa, która jest po prostu dodatkowo wzmocniona wykładziną żłobkową, czy przekładką międzyfazową w żłobku lub w połączeniach czołowych uzwojeń. O ile izolacja międzyzwojowa jest niezbędna w silniku, to są wykonania silników, zwłaszcza silników bardzo małej mocy, które pracują bez dodatkowej izolacji międzyfazami, a nawet bez izolacji w żłobku.

Izolacja międzyzwojowa ma za zadanie zapobiec zwarciom między zwojami cewki uzwojenia. Jeżeli pojawi się zwarcie, zwarte uzwojenie zadziała jak uzwojenie wtórne autotransformatora. Jeśli np. cewka między zaciskami fazy a zerem ma sto zwojów („uzwojenie pierwotne”), a zwarcie nastąpi w pierwszym zwoju („uzwojenie wtórne”), to przez zwarty zwoj przepłynie prąd 100 razy większy od normalnego. Wynika to z zasady działania transformatora [269]:

$$n_1 I_1 \cong n_2 I_2 \quad (2.1)$$

gdzie:

n_1, n_2 – liczba zwojów uzwojenia pierwotnego i wtórnego,
 I_1, I_2 – prąd uzwojenia pierwotnego i wtórnego.

Przez uszkodzone uzwojenie przepływa więc bardzo duży prąd, powodując gwałtowny wzrost temperatury. Przepływ dużego prądu może spowodować uszkodzenie izolacji nie tylko międzyzwojowej, ale i żłobkowej (głównej), wskutek przepalenia izolacji przez stopioną miedź. Skuteczna izolacja zwojowa jest więc niezbędna.

Mniejsze niskonapięciowe silniki (na napięcie ≤ 1000 V [216]) o małej mocy (poniżej kilkuset kilowatów) mają zwykle uzwojenia wsypywane. Natomiast w większych średnio- i wysokonapięciowych silnikach stosuje się uzwojenia formowane z przewodów prostokątnych albo uzwojenia prętowe. Izolacja przewodu nawojowego w uzwojeniach wsypywanych powinna wytrzymywać różnicę napięć między początkiem i końcem uzwojenia każdej cewki, ponieważ w takim uzwojeniu mogą one sąsiadować [269]. W większości silników z uzwojeniem wsypywanym stosuje się nasycanie lakierem elektroizolacyjnym po włożeniu uzwojeń do żłobka. Poprawia to wytrzymałość elektryczną uzwojenia oraz odporność na wilgoć i zanieczyszczenia (które mogą spowodować wystąpienie prądów pełnych). Ponieważ normy dopuszczają występowanie pewnej liczby tzw. uszkodzeń punktowych na metr przewodu, lakier nasycający zabezpiecza te słabe punkty. Ponadto, jeśli nie ma w lakierze dużej liczby kieszeni powietrznych, to nasycanie poprawia przewodnictwo cieplne od żyły przewodu do rdzenia. Impregnacja i wypełnienie wszystkich kieszeni powietrznych ma szczególne znaczenie w przypadku, gdy możliwe jest wystąpienie wyładowań niezupełnych [269].

Jeśli silnik jest narażony na impulsy wysokonapięciowe z nowoczesnych napędów przekształtnikowych, napięcia międzyzwojowe mogą być znacznie wyższe i powodować dodatkowy mechanizm uszkodzania izolacji. Przy wprowadzeniu przekształtników zaobserwowano ślady na przewodach wskutek wyładowań niezupełnych już w silnikach na napięcie 440 V.

Izolację międzyzwojową między poszczególnymi zwojami cewki silnika w silnikach n.n. tworzy:

- izolacja przewodu nawojowego – niewątpliwie najważniejszy element układu izolacyjnego; w silnikach niskonapięciowych jest to zwykle **przewód emaliowany**,
- **lakier nasycający**, ponieważ zwykle układy izolacyjne są impregnowane. W silnikach niskonapięciowych jest więc to izolacja lakierowa.

Poniżej podano definicje składników izolacji międzyzwojowej według norm europejskich.

Lakier to roztwór jednej żywicy lub kilku żywic w rozpuszczalniku. Może on zawierać inne składniki, takie jak sykatywy, katalizatory, rozcieńczalniki reaktywne, barwniki lub pigmenty. Podczas procesu suszenia lub utwardzania są uwalniane rozpuszczalniki i produkty uboczne, a równocześnie składniki aktywne polimeryzują lub sieciują, tworząc wyrób stały. Suszenie lub utwardzanie może zachodzić w temperaturze pokojowej lub podwyższonej [220].

Przewód nawojowy to przewód stosowany do nawijania uzwojeń wytwarzających pole magnetyczne, w którym powłokę stanowi materiał w odpowiedni sposób nałożony na żyłę przewodu oraz wysuszony lub utwardzony. Natomiast **przewód emaliowany** to przewód powleczony izolacją z utwardzonej żywicy [222]. Izolacja przewodu emaliowanego otrzymywana jest przez nakładanie kolejnych cienkich warstw emalii i utwardzanie ich w bardzo wysokiej temperaturze podczas wielokrotnego przechodzenia przez piec emalierski, zwykle ze znaczną prędkością.

Lakier nasycający to lakier, który jest zdolny do penetracji lub nasycania uzwojeń i cewek podzespołów elektrycznych, w celu wypełnienia szczelin i pustych przestrzeni. Zabezpiecza on w ten sposób i wiąże uzwojenia i cewki [220].

Elektroizolacyjne lakiery nasycające dzieli się na:

- lakiery zwane rozpuszczalnikowymi (solvent varnishes), w których stałą powłokę uzyskuje się przez suszenie,
- lakiery, zawierające rozcieńczalniki reaktywne, w których powłokę stałą uzyskuje się przez polimeryzację i sieciowanie, do niedawna zwane bezrozpuszczalnikowymi (solventless varnishes). W lakierach tych większość rozcieńczalnika reaktywnego wbudowuje się w strukturę lakieru, jednak pewna, niewielka część (1 – 15%) odparowuje.

Obecnie w normach europejskich zamiast nazwy „lakiery bezrozpuszczalnikowe” stosowana jest nazwa „kompozycje reaktywne na bazie żywic” [219]. Natomiast w normach ASTM w większości zachowana została nazwa „lakiery bezrozpuszczalnikowe” [210]. Definicja lakieru wg ASTM D 3145 jest następująca: „Lakier elektroizolacyjny to ciekły system żywiczny, który jest stosowany i utwardzany na elementach elektrycznych, zapewniając zabezpieczenie elektryczne, mechaniczne i środowiskowe. Są dwa rodzaje lakierów – rozpuszczalnikowe i bezrozpuszczalnikowe. Rozpuszczalnikowe są roztworem, dyspersją lub emulsją polimeru lub mieszaniny polimerów w lotnej, niereaktywnej cieczy (rozpuszczalniku). Bezrozpuszczalnikowe to ciekłe systemy żywiczne wolne od lotnych, niereaktywnych rozpuszczalników” [209]. Nazwę lakiery bezrozpuszczalnikowe tradycyjnie stosują nadal krajowi producenci i użytkownicy elektroizolacyjnych lakierów nasycających. Za granicą niektórzy producenci, np. Von Roll Isola, Dr. Beck, Albesiano, Du Pont, używają nazwy lakier (varnish) – na lakiery rozpuszczalnikowe oraz żywica (resin) na bezrozpuszczalnikowe. W dalszej części niniejszej pracy stosowana będzie tradycyjna nazwa – lakiery bezrozpuszczalnikowe.

2.2.1. Przegląd stosowanych przewodów nawojowych

Na początku rozwoju elektrotechniki w uzwojeniach elektromagnetycznych stosowano przewody gołe, co obecnie może się wydawać zaskakujące. Izolowany przewód nawojowy jako pierwszy zastosował Joseph Henry w 1928 r. Ten słynny amerykański fizyk, od którego nazwiska pochodzi „henr” – nazwa jednostki indukcyjności, chcąc uzyskać silny elektromagnes do telegrafu, zbudował izolowane uzwojenie wielowarstwowe, nawinięte zwój przy zwoju, gdzie jako izolację zastosował obwój jedwabny. Pierwsze przewody nawojowe były produkowane w izolacji z włókien naturalnych lub papieru. Natomiast przewód emaliowany olejnożywiczny wynalazł w 1907 r. George Jacobs, a w dziesięć lat później w Fort Wayne rozpoczął on produkcję przewodu emaliowanego do cewek zapłonowych dla samochodów Forda [13, 14, 239, 254, 289]. Pierwsze w pełni syntetyczne lakiery poliwinylowo-formaldehadowe modyfikowane żywicami fenolowymi wprowadzono w USA w latach czterdziestych. Równolegle stosowane były lakiery tzw. mieszane, melaminowe i mocznikowe. Podczas II wojny światowej w Niemczech zostały wprowadzone lakiery oparte na żywicy poliamidouretanowej, których technologia produkcji pozwalała już na duże prędkości emaliowania. Około roku 1958 zostały one wyparte przez, do dziś stosowane, lakiery

poliestrowo-tereftalanowe, opracowane dla silników o wyższych temperaturach pracy. W 1961 roku firma dr Beck opatentowała lakier poliestroimidowy, wykazujący znacznie lepsze właściwości chemiczne i cieplne niż lakiery tereftalanowe. Na zapotrzebowanie producentów dławików na przewody o lepszej odporności na przeciążenia cieplne opracowano kolejną odmianę lakieru poliestroimidowego. Powstał on na nowej bazie chemicznej zawierającej związek o nazwie THEIC (wzór chemiczny $C_9H_{15}N_3O_6$). W 1962 firma Du Pont wprowadziła lakiery poliimidowe o bardzo wysokiej klasie ciepłoodporności – 240. Ich wadą jest jednak wysoka cena oraz trudna technologia. Tańsze lakiery na bazie żywic poliamidoimidowych zostały wprowadzone przez amerykańską firmę Amoco w 1964 r. Najczęściej są one stosowane na warstwę zewnętrzną emalii (ang. overcoat) [14, 239, 254, 289].

Lakiery na przewody emaliowane są lakierami rozpuszczalnikowymi, zawierającymi zwykle ponad 60% rozpuszczalnika. Dwa czynniki – kryzys naftowy lat siedemdziesiątych i w związku z tym ograniczenie możliwości zaopatrywania się w rozpuszczalniki oraz zwiększone wymagania w zakresie ochrony środowiska – spowodowały poszukiwania alternatywnych technologii produkcji przewodów emaliowanych, które zmierzały do eliminacji lub ograniczenia stosowania rozpuszczalników. Bazowały one na żywicach stopionych ("hot melt system") [254], bezkrezolowych, wodorozcieńczalnych, sieciowanych radiacyjnie, proszkowych lub o zwiększonej zawartości części stałych (tzw. "high solid"). Jednak ze względu na koszty oraz na ogół gorsze właściwości przewodów emaliowanych uzyskiwanych tymi sposobami, większość alternatywnych technologii nie znalazła do tej pory szerszego zastosowania. Powszechnie zastosowano natomiast systemy katalitycznego spalania resztek rozpuszczalnika w piecach emalierskich, powodujące zmniejszenie emisji lotnych związków organicznych VOC (Volatile Organic Compounds), a jednocześnie wykorzystujące ciepło spalania do podwyższenia temperatury pieca. Aktualnie produkuje się około 40 typów przewodów nawojowych [218]. Są to:

- przewody emaliowane,
- przewody gołe lub emaliowane w oplocie bądź obwoju z włókna szklanego nasycanego żywicą albo lakierem,
- przewody w obwoju z taśmy papierowej,
- przewody gołe w obwoju z taśmy z aromatycznego poliamidu klasy 220 i w obwoju z taśmy z poliimidu aromatycznego klasy 240.

Żyła może być miedziana lub (rzadziej) aluminiowa, o przekroju okrągłym o średnicach żyły od 0,018 do 5 mm lub o przekroju prostokątnym. Przewody nawojowe mają klasy ciepłoodporności od 105 do 240. Klasa dla przewodów nawojowych określona jest jako wytrzymałość cieplna przewodu wyrażona wskaźnikiem temperaturowym oraz temperaturą udaru cieplnego [222].

Produkowane są bardzo wytrzymałe mechanicznie przewody poliwinylacetatowe – klasy 105 i 120, przewody poliuretanowe – klasy 130 i 155, poliestrowe klasy – 155, poliestroimidowe - klasy 180, poliamidoimidowe – klasy 200 oraz poliimidowe – klasy 240 [208, 218]. Przewody mogą mieć różne grubości izolacji, tzw. stopnie grubości emalii. Najczęściej stosowane są przewody o pierwszym lub drugim, natomiast rzadko – o trzecim stopniu grubości [208, 218]. Zwykle grubość emalii wynosi od 0,05 mm do około 0,1 mm [269].

Wytwarzane są również tzw. przewody wielowarstwowe, czyli zawierające warstwy różnych lakierów, na przykład przewody z zewnętrzną warstwą „samospiekającą”

albo wykazującą bardzo dobre właściwości mechaniczne i niski współczynnik tarcia. Powszechnie obecnie stosowany do silników przewod klasy 200 jest dwuwarstwowy. Warstwa wewnętrzna, która stanowi około 70% grubości izolacji, zawiera lakier poliestroimidowy, a warstwa zewnętrzna – poliamidoimidowy. Jest także grupa tzw. „przewodów samolutujących”, które nie wymagają usuwania emalii przed lutowaniem, gdyż rozkłada się ona w temperaturze lutowania. Są również przewody nawojowe odporne na narażenia eksploatacyjne, występujące w niektórych zastosowaniach, np. odporne na olej transformatorowy, czynniki chłodnicze lub na narażenia środowiskowe, np. pleśnie [222].

Przewody emaliowane stosowane w silnikach zasilanych bezpośrednio z sieci elektrycznej od lat nie stwarzały już problemów. Świadczy o tym spadek zainteresowania i praktycznie brak literatury dotyczącej takich przewodów od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Dopiero zastosowanie nowoczesnych przekształtników i związane z tym dodatkowe narażenia izolacji międzyzwojowej spowodowały poszukiwania i rozwój nowych emalii, które byłyby odporne na takie narażenia [9, 27, 38, **61**, **63**, **72**, 96, 127, 140, 142, 152, 219, 224, 238, 295, 298, 306].

2.2.2. Przegląd stosowanych lakierów nasycających

Lakiery elektroizolacyjne nasycające służą do nasycania uzwojeń maszyn i aparatów elektrycznych. Początkowo do tego celu stosowano lakiery olejowe, olejowo-asfaltowe, olejowo-żywiczne a obecnie żywice syntetyczne. Lakiery nasycające rozpuszczalnikowe rozwijały się podobnie jak emalie na przewody. Od końca lat czterdziestych XX wieku coraz większego znaczenia w przemyśle nabierały lakiery bezrozpuszczalnikowe poliestrowe oraz epoksydowe. Obecnie stały się najważniejszymi materiałami na rynku produkcji silników elektrycznych. Lakiery nasycające poliestrowe doskonale sprawdzają się w silnikach niskiego napięcia, a epoksydowe w silnikach wysokiego napięcia, w technologii próżniowo-ciśnieniowej VPI (ang. Vacuum Pressure Impregnation). Na początku lat siedemdziesiątych, kiedy jeszcze małą wagę przywiązywano do problemu ochrony środowiska i warunków pracy, najczęściej stosowane były lakiery rozpuszczalnikowe na bazie żywic alkilowych. Pierwsze lakiery bezrozpuszczalnikowe zaczęto stosować w wynalezionej w USA metodzie kropłowej, lecz nie było wówczas jeszcze lakierów bezrozpuszczalnikowych do technologii zanurzeniowej. Od 1988 roku w przemyśle odnotowuje się zdecydowany spadek popytu na lakiery rozpuszczalnikowe ze względu na nowe przepisy odnośnie warunków pracy i ochrony środowiska [245].

Nasycanie uzwojeń ma na celu zespolenie uzwojenia, zwiększenie przewodności cieplnej, poprawę właściwości dielektrycznych oraz zabezpieczenie uzwojenia przed działaniem czynników zewnętrznych – wilgoci, wody, pleśni oraz agresywnych substancji chemicznych [14, 239] Stosowane są różne metody nasycania: zanurzeniowa, przepływowa, próżniowo-ciśnieniowa VPI oraz kropłowa [14, 278]. Opracowane są więc lakiery mające odpowiednie właściwości przetwórcze do impregnacji daną metodą.

Obecnie w kraju produkowane są elektroizolacyjne lakiery nasycające do uzwojeń rozpuszczalnikowe i bezrozpuszczalnikowe. Lakiery rozpuszczalnikowe wytwarzane są na bazie żywicy ftalowej, izoftalowej i poliestrowej. Produkowane są też lakiery epoksydowe wodorocieńczone. Krajowe lakiery bezrozpuszczalnikowe są przezna-

zione do impregnacji różnymi metodami. Stanowią je jedno- lub dwuskładnikowe lakiery poliestrowe, poliestroimidowe i silikonowane, zawierające jako monomer sieciujący styren, a także tzw. lakiery bezstyrenowe. Spośród lakierów elektroizolacyjnych można jeszcze wymienić lakiery wodorozcieńczalne do blach magnetycznych oraz lakiery pokrywające (np. do uzwojeń).

Ze względu na obowiązującą Dyrektywę Unii Europejskiej, dotyczącą zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych VOC, przez ograniczenie wprowadzanych do obrotu farb i lakierów zawierających rozpuszczalniki organiczne, historycznie wcześniejsze lakiery rozpuszczalnikowe są wycofywane, mimo że w niektórych zastosowaniach są lepsze od lakierów bezrozpuszczalnikowych (mają one znakomitą elastyczność). W procesie utwardzania lakierów rozpuszczalnikowych cały rozpuszczalnik (zwykle około 50% masy lakieru) odparowuje w procesie schnięcia, a następnie zachodzi reakcja chemiczna między składnikami żywicznymi lakieru [14].

W większości lakierów bezrozpuszczalnikowych na bazie nienasyconych żywic poliestrowych i poliestroimidowych monomerem sieciującym jest styren. Styren pełni w lakierze jeszcze drugą funkcję, jest też rozcieńczalnikiem. Nienasycone żywice poliestrowe utwardza się, stosując typowe inicjatory dla polimeryzacji wolnorodnikowej. Są to np. nadtlenki lub wodoronadtlenki organiczne, które pod wpływem ciepła lub aktywatorów rozpadają się na rodniki inicjujące reakcję kopolimeryzacji wolnorodnikowej między wiązaniami wielokrotnymi węgiel-węgiel. Rozpoczyna się tworzenie struktur przestrzennych. Reakcja żelowania jest egzotermiczna, więc dodatkowo wydzielające się ciepło reakcji powoduje dotwardzenie lakieru. Ponieważ styren przechodzi reakcję chemiczną podczas przetwarzania, to w zasadzie nie powinien być zdefiniowany jako VOC w świetle dyrektywy UE. Niemniej jednak jest on również rozcieńczalnikiem i pewna jego część odparowuje (zwykle około 1-15%). Dlatego stosowane są też lakiery bezstyrenowe, zawierające inne, mniej szkodliwe monomery, np. winylotoluen, ftalan diallilu, cyjanuran allilu. Proces utwardzania lakierów bezrozpuszczalnikowych przebiega w trzech etapach - odparowanie rozcieńczalnika, żelowanie oraz utwardzanie lakieru – i jest znacznie krótszy niż w przypadku lakierów rozpuszczalnikowych [13].

Proces technologiczny nasycania uzwojeń polega na wprowadzeniu ciepłego lakieru do uzwojenia i utwardzeniu go. Zwykle nasycy się metodą zanurzeniową przez zanurzenie stojana w lakierze, a następnie ociekanie i utwardzanie w podwyższonej temperaturze. Odmiany metod zanurzeniowych to: atmosferyczna, próżniowa oraz próżniowo-ciśnieniowa VPI. Zastosowanie próżni i nadciśnienia powoduje lepsze przesylenie. Istnieje jeszcze bardziej zautomatyzowana metoda przepływowa. Do mniejszych stojanów i wirników stosuje się też metodę kroplową, w której lakier jest dozowany ciągłym strumieniem na czoła podgrzanych wstępnie uzwojeń obracających się i przesuwających stojanów. Jest to proces zautomatyzowany i nie wymaga ociekania uzwojeń. Nie występują więc w nim straty lakieru na ociekanie i nie jest konieczne czyszczenie stojanów po impregnacji. Metoda kroplowa jest droższa, ale umożliwia lepsze wypełnienie szczelin powietrznych. Najlepszą metodą minimalizacji powietrza w uzwojeniu, poprawiającą przewodnictwo cieplne i eliminującą wyładowania niezupełne, jest nasycanie metodą VPI [13, 245, 278].

Do zapewnienia jak najlepszego wypełnienia lakierem przestrzeni międzyzwojowej ważny jest poziom lepkości lakieru. Penetracja lakieru w głąb uzwojenia następuje wskutek podciśnienia wywołanego siłami kapilarnymi. W niektórych wypad-

kach stosuje się próżnię. Ma to miejsce szczególnie przy zwojach nawiniętych koncentrycznie, jak w przypadku transformatorów lub w uzwojeniach formowanych.

W przypadku lakierów rozpuszczalnikowych możliwe jest uzyskanie optymalnej penetracji jedynie w temperaturze otoczenia; podniesienie temperatury uzwojenia powoduje natychmiastową reakcję odparowania rozpuszczalnika. W rezultacie lepkość lakieru drastycznie rośnie, a proces penetracji w głąb uzwojenia zostanie wprawdzie utrudniony, a następnie zupełnie zatrzymany. Zastosowanie próżni mija się z celem, ponieważ wówczas rozpuszczalnik zawarty w lakierze zaczyna gwałtownie parować. Lakier na powierzchni uzwojenia zaczyna polimeryzować dopiero wtedy, gdy zawartość rozpuszczalnika w nim będzie mniejsza niż 5%. Po wyschnięciu tworzy on grubą warstwę pokrywającą uzwojenie, zapewniającą głównie ochronę przeciw wilgoci. W rezultacie uzyskuje się uzwojenia słabo przesycone.

W przypadku lakierów bezrozpuszczalnikowych jest inaczej, poziom lepkości znacząco obniża się z temperaturą, co ułatwia jego penetrację. Żelowanie oraz polimeryzacja zaczyna się już z chwilą osiągnięcia odpowiedniej temperatury. Krótszy czas do uzyskania odpowiednio wysokiej temperatury i rozpoczęcia procesu żelowania powoduje tym samym krótszy czas, kiedy żywica jest w stanie ciekłym i będzie odciekać, więc na uzwojeniu pozostanie więcej lakieru. Stopień przesycaenia uzwojenia może wynosić nawet 90%. Lakiery bezrozpuszczalnikowe zapewniają wysoką jakość impregnacji uzwojeń i spełniają wymogi pod względem ekologicznym (w szczególności lakiery bezstyrenowe), technicznym i ekonomicznym. Można prognozować, iż stosowanie nawet wysokiej jakości lakierów rozpuszczalnikowych będzie wciąż ograniczane w przyszłości [245].

Głównymi przyczynami niewłaściwej impregnacji są:

- nieodpowiednia lepkość lakieru, zanieczyszczenia, zżelowane cząstki,
- nieprzestrzeganie zaleceń producenta lakieru, dotyczących podgrzewania wstępnego stojana lub żywicy, niewłaściwy czas zanurzania, niecałkowicie zanurzony stojan,
- niewłaściwe parametry utwardzania, takie jak np. temperatura i czas,
- zastosowanie przewodu nawojowego o emalii niewspółgodnej z lakierem nasycającym [269].

2.3. Problemy związane z izolacją międzyzwojową w silnikach elektrycznych zasilanych przekształtnikami

Ponad 120-letnia historia silnika indukcyjnego prądu przemiennego dowiodła, że jest to niezwykle niezawodne urządzenie elektromechaniczne. Przez większą część tego okresu silnik ten był urządzeniem pracującym przy stałej prędkości obrotowej, stałej częstotliwości i napięciu sinusoidalnym o stałej wartości, a jego charakterystyki zostały dobrze poznane i znormalizowane. W procesach przemysłowych, wymagających zmiennej prędkości obrotowej do sterowania przepływem lub momentem obrotowym, stosowano urządzenia mechaniczne, silniki indukcyjne wielobiegunowe lub silniki jedno-biegunowe ze zmianą rezystancji w obwodzie wirnika, co powodowało spadek sprawności układu. Używano też silniki prądu stałego, które wymagały stosowania prostownika.

W rozwoju nowoczesnych przekształtników opartych na układach cyfrowych, umożliwiających płynną regulację prędkości silników indukcyjnych, ogromną rolę odegrał

rozwój energoelektroniki i techniki mikroprocesorowej. Sprawilo to, że możliwe stało się wyeliminowanie w przemyśle wszelkich przekładni, sprzęgieł, zaworów i przepustnic. Zmiany te są korzystne z punktu widzenia kosztów i sprawności procesów przemysłowych, jednak mają również swoje negatywne strony [104, 125, 62].

Energoelektronika jest częścią elektrotechniki, której rozwój rozpoczął się pod koniec XIX wieku. „Kamieniami milowymi” w rozwoju energoelektroniki były kolejne wynalazki przedstawione w tabeli 2.1 [119].

TABELA 2.1

Przeгляд wynalazków mających wpływ na rozwój energoelektroniki

Rok	Wynalazek	Wynalazca
1897	Układ prostownikowy	Leo Graetz
1901	Prostownik rtęciowy	Peter Cooper Hewitt
1923	Tyratron	Irving Langmuir, Edwin Hall
1933	Ignitron	Joseph Slepian
1948	Tranzystor	John Bardeen, Walter Houser Brattain, William Bradford Shockley
1957	Tyrystor triodowy blokujący wstecznie SCR (Silicon Controlled Rectifier)	General Electric
1970	Tranzystor mocy GTO (Gate Turn Off Thyristor), 500 V, 20 A	Delco Electronics
1975	Toshiba Giant Transistor GRT (300 V, 400 A)	Toshiba
1978	Power MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) 100 V, 25 A	International Rectifier
1980	Tyrystor GTO 2500 V, 1000 A	Hitachi, Mitsubishi, Toshiba
1985	Tranzystor IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)	General Electric, Siemens, Power Compact
1988	Smart Power Device (SPD)	Thomson, firmy japońskie

Aktualnie energoelektronika zajmuje się regulowaniem i przetwarzaniem energii elektrycznej za pomocą elementów półprzewodnikowych mocy w bardzo szerokim zakresie energii – od kilku VA do kilku MVA. Istnieją cztery możliwe rodzaje przekształtników, czyli układów zamieniających postacie energii [284]:

- prostowniki, w których następuje zamiana napięcia zmiennego na stałe (rectifier),
- falowniki (inverter), w których następuje zamiana napięcia stałego na zmienne,
- przekształtniki prądu stałego (chopper), w których następuje zamiana napięcia stałego na stałe o innych parametrach,
- przekształtniki prądu zmiennego (cycloconverter, cycloinverter), w których następuje zamiana napięcia zmiennego na zmienne o innych parametrach.

Napędy przekształtnikowe, ze względu na swoje liczne atuty, znalazły zastosowanie wszędzie tam, gdzie do tej pory stosowane były maszyny prądu stałego lub skomplikowane układy elektromechaniczne. Do zasilania silników stosuje się różnorodne systemy przemienników [56]:

1. Przeмиenniki napięcia VSI (Voltage Source Inverter), które dzielą się na:
 - przeмиenniki pulsacyjne PWM (Pulse With Modulation): przetwarzające stałe napięcie obwodu pośredniego na napięcie wyjściowe w formie impulsów;
 - przeмиenniki napięcia PAM (Pulse Amplitude Modulation): przetwarzające zmienne napięcie obwodu pośredniego na prostokątne napięcie wyjściowe.
2. Przeмиenniki prądu CSI (Current Source Inverter) przetwarzające prąd obwodu pośredniego na prostokątny prąd wyjściowy [194].

Najpowszechniej stosowane są napędy realizowane przy użyciu silnika indukcyjnego klatkowego i przeмиennika częstotliwości (przekształtnika napięciowego z modulacją szerokości impulsu PWM), ze względu na następujące korzyści:

- możliwość dostosowania prędkości silnika do potrzeb technologicznych (wiąże się z tym możliwość oszczędzania energii elektrycznej),
- bardzo dobra dynamika, łatwa zmiana parametrów i kierunku obrotów,
- łagodny rozruch i hamowanie, a tym samym zmniejszenie przeciążenia sieci zasilającej oraz ograniczenie występowania udarów w układach mechanicznych i hydraulicznych,
- ułatwienie zdalnego sterowanie, zabezpieczenia oraz diagnostyki układu napędowego.

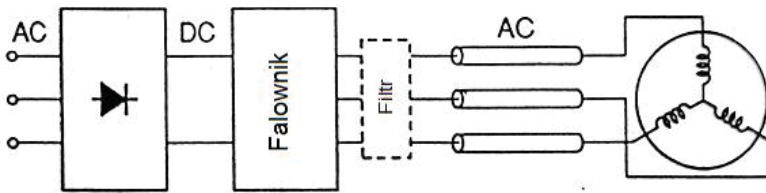
Stosowanie przeмиenników częstotliwości PWM do zasilania silników elektrycznych stwarza jednak dodatkowe narażenia silnika, związane z wytwarzaniem wyższych harmonicznych oraz powtarzalnymi stromymi impulsami napięciowymi o wysokiej częstotliwości, wpływając negatywnie na trwałość silnika. W celu uzyskania lepszego sterowania oraz obniżenia zakłóceń akustycznych, stosowane są wyższe częstotliwości, które jednak powodują przepięcia, a także zakłócenia elektromagnetyczne. Przepięcia wytwarzane przez układy energoelektroniczne mogą szkodliwie oddziaływać na izolację uzwojeń silników indukcyjnych. W silnikach zasilanych przekształtnikiem PWM występują więc pewne negatywne zjawiska, takie jak:

- zwiększenie przyrostu temperatury silnika na skutek zwiększonych strat dodatkowych i strat dielektrycznych,
- powstawanie prądów łożyskowych od indukowanego napięcia wałowego i łożyskowego,
- zwiększenie drgań i hałasu magnetycznego,
- zakłócenia sieci zasilającej oraz zakłócenia elektromagnetyczne,
- degradacja izolacji silnika i kabli zasilających, spowodowana przez strome impulsy napięciowe o wysokiej częstotliwości, wytwarzane na wyjściu przekształtnika (wyładowania niezupełne, ładunek przestrzenny, zwiększone straty dielektryczne, drgania).

2.3.1. Rodzaje narażeń związanych z zastosowaniem przekształtników PWM

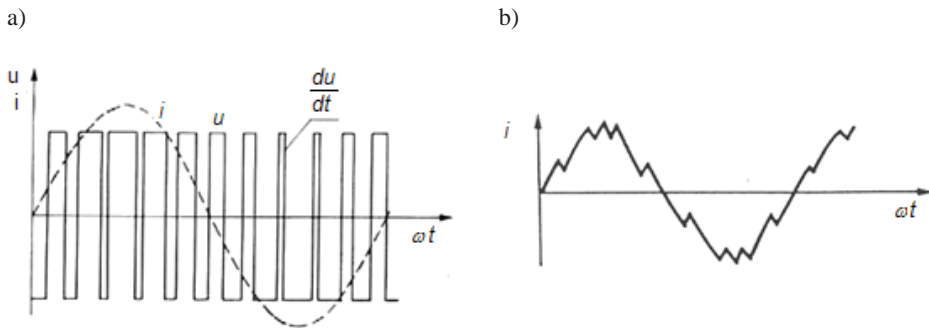
Przekształtnik PWM zawiera prostownik, w którym napięcie sieciowe jest prostowane oraz falownik zamieniający napięcie stałe na przemiennie o modulowanej szeroko-

kości impulsów prostokątnych o stałej amplitudzie i zmiennej częstotliwości (rys. 2.1). Zasada działania falownika napięciowego z modulacją PWM opiera się na odpowiedniej sekwencji zamykania i otwierania poszczególnych kluczy elektronicznych, takiej, aby na wyjściu z falownika uzyskać napięcie przemienne o kształcie zbliżonym do sinusoidy, najczęściej trójfazowe. Algorytm sterowania napędem z silnikiem asynchronicznym opiera się na zasadzie stałego stosunku napięcia i częstotliwości wyjściowej. Stosowanie szybkich kluczy jest korzystne ze względu na możliwości modulacji, lecz niekorzystne ze względu na bardzo wysokie częstotliwości zakłóceń, które znajdują się już w paśmie powyżej 30 MHz, co oznacza, że są swobodnie emitowane we wszystkich kierunkach.



Rys. 2.1. Schemat napędu zawierającego przekształtnik PWM (prostownik i falownik), ewentualny filtr, kable zasilające i silnik [194]

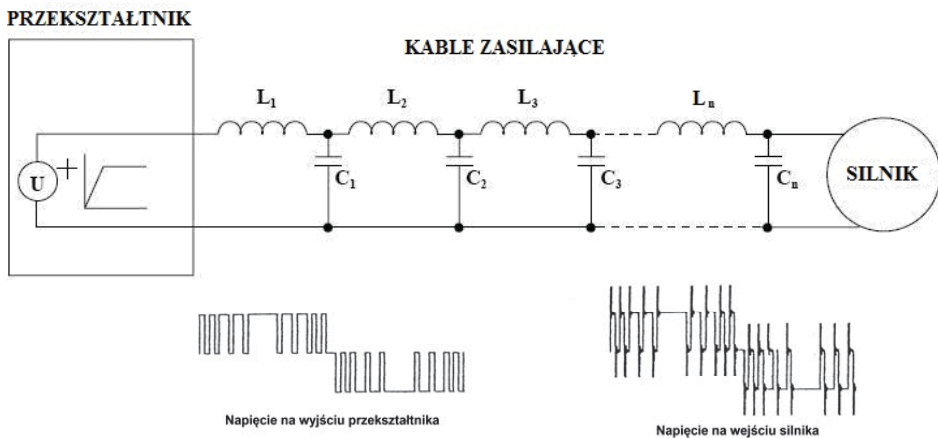
Rysunek 2.2a przedstawia wyidealizowany przebieg napięcia i prądu przekształtnika PWM. W rzeczywistości przebieg prądu zniekształcony jest impulsami przełączeniowymi i zawiera wyższe harmoniczne (rys. 2.2b).



Rys. 2.2. Przebieg napięcia i prądu przekształtnika PWM ($\omega = 2\pi f$)
 a) wyidealizowany b) zbliżony do rzeczywistego [196]

Układ silnik – kable zasilające można rozważać jako obwód rezonansowy pobudzany przez impulsy prostokątne z przekształtnika. Krótkie czasy narostu napięcia (poniżej 1 μ s, nawet do 50 ns) powodują wytwarzanie częstotliwości dochodzących do 30 MHz, przy których już kabel o długości przekraczającej 10 metrów może posiadać

znamiona tzw. „linii długiej”, to znaczy ujawniać zjawiska falowe. Kabel można więc rozpatrywać jako linię o parametrach rozłożonych – szereg indukcyjności L i pojemności C połączonych szeregowo-równoległe, pomijając rezystancje rozłożone (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Układ przekształtnik, kabel zasilający o parametrach rozłożonych oraz silnik (pominięto rezystancje rozłożone)

Impuls prostokątny z przekształtnika powoduje przepływ prądu przez impedancję kabla i ładowanie pojemności silnika oraz jest tłumiony przez rezystancję przewodu. Ponieważ wysokoczęstotliwościowa impedancja silnika jest większa niż impedancja kabla, sygnał odbija się na zaciskach silnika, powodując przepięcia. Dlatego, podczas gdy napięcie na wyjściu z przekształtnika jest prawie idealnie prostokątne, to na zaciskach silnika przy każdym pikcie napięciowym mogą pojawić się przepięcia tłumione oscylacyjnie (rys. 2.4 – 2.7).

Strome impulsy napięciowe mogą więc powodować występowanie przepięć na zaciskach silnika. Przepięcia wpływają szczególnie na izolację międzyzwojową uzwojenia i zależą od: czasu narostu impulsu napięciowego, długości i rodzaju kabla zasilającego, minimalnego czasu między kolejnymi impulsami i od częstotliwości przełączania przekształtnika. Współczynnik przepięcia k_p można obliczyć, przyjmując, że po wyprostowaniu napięcie jest $\sqrt{2}$ razy wyższe, a przepięcie przy całkowitym odbiciu nie powinno przekroczyć dwukrotnej amplitudy napięcia impulsu prostokątnego [8, 213]:

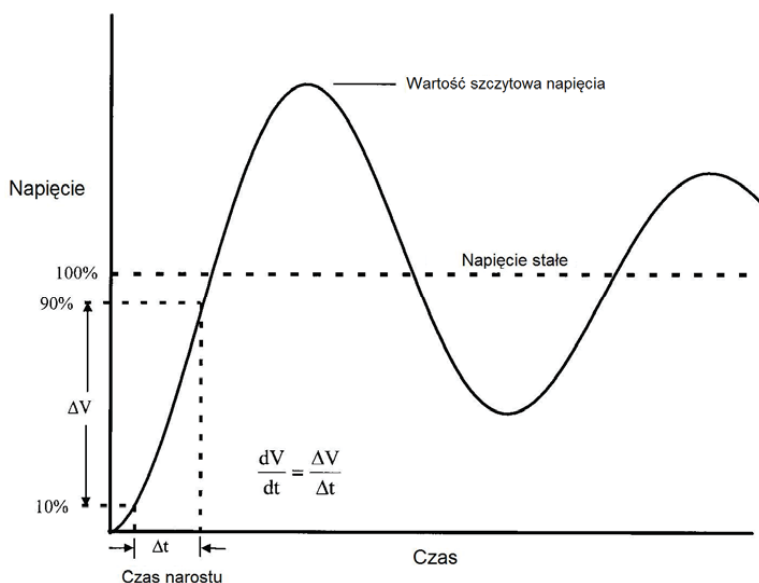
$$k_p = 1,1 \times \sqrt{2} \times 2U_n = 3,1U_n, \quad (2.1)$$

gdzie:

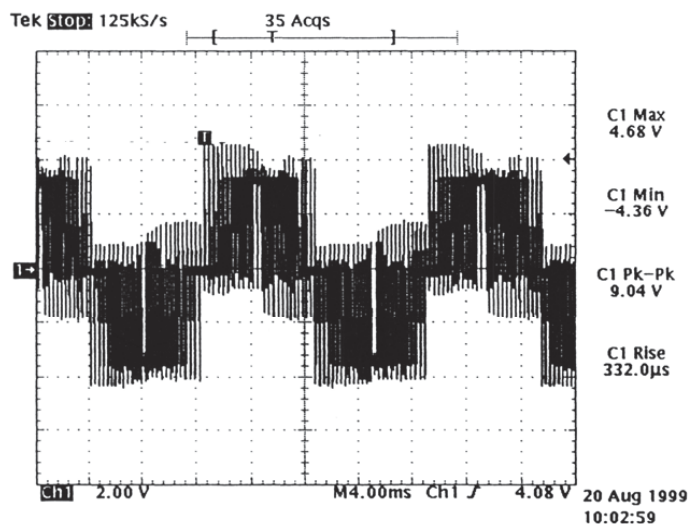
- 1,1 – współczynnik uwzględniający 10% wahanie napięcia w sieci,
- U_n – napięcie sieci zasilającej.

Pojemność elektryczna silnika, pomijalna przy zasilaniu sieciowym, przy bardzo szybkich narostach napięcia zaczyna dominować. Przy wysokich du/dt , czas narostu napięcia jest porównywalny z czasem jego propagacji przez uzwojenie silnika, występuje więc spadek napięcia wzdłuż uzwojeń cewki (impulsy są tłumione na kolejnych zwojach) [190]. Skutkiem tego występuje nierównomierny rozkład napięcia w uzwojeniu - prawie całe napięcie odkłada się na pierwszych zwojach. Podaje się, że przy wysokich stromościach napięcia du/dt między pierwszym a drugim zwojem może pojawić się 85% napięcia [62, 73, 75, 76, 78, 79, 150, 189, 190, 204, 276, 295, 296, 309].

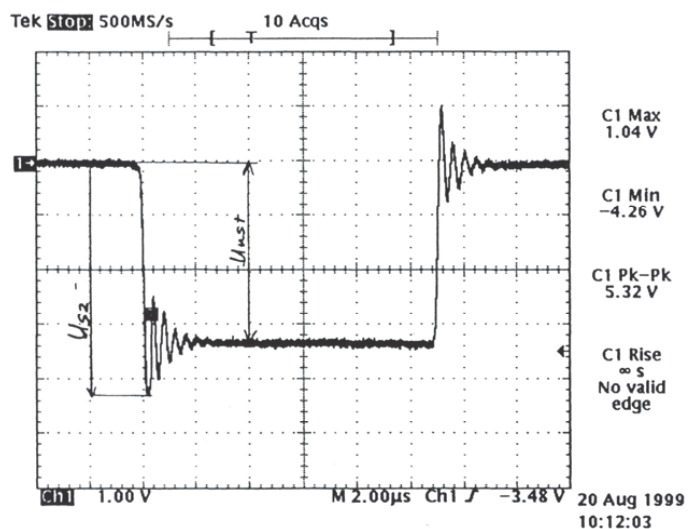
Rys. 2.4. Oscylogram napięcia na wyjściu z przekształtnika (na dole) oraz na zaciskach silnika (na górze)



Rys. 2.5. Kształt przebiegu napięcia na zaciskach silnika [214]



Rys. 2.6. Oscylogram impulsów napięciowych na zaciskach silnika 80 kW/460 V



Rys. 2.7. Oscylogram pojedynczego impulsu napięciowego na zaciskach silnika 80 kW/460 V

Przebiegi pojawiają się przy każdym impulsie i występują kilka lub kilkanaście tysięcy razy na sekundę. W niektórych przypadkach bardzo długie kable mogą powodować, że przebiegi nie zanikają dostatecznie szybko i nakładają się na siebie [190]. Wówczas pik napięcia może mieć krotność większą niż $2U_n$.

Jeśli wartości napięcia są wyższe niż napięcie zapłonu WNZ, to mogą pojawić się wyładowania niezupełne, które są szczególnie niebezpieczne w układzie izolacyjnym silników n.n., zawierającym zwykle tylko materiały izolacyjne organiczne. W uzwojeniach wsypywanych, w przypadku zetknięcia się pierwszego zwoju cewki z ostatnim, wystąpi w tym miejscu pełne przepięcie.

Wartość napięcia zapłonu WNZ zależy od budowy uzwojenia, rodzaju izolacji, temperatury, właściwości powierzchniowych i wilgoci. Wyładowania niezupełne (koronowe) mogą się rozwijać we wszelkich szczelinach powietrznych izolacji. Wyładowania w szczelinie powietrznej emitują fale elektromagnetyczne i promieniowanie ultrafioletowe. Wydziela się także ciepło. Jednocześnie następuje degradacja fizyczna - bombardowanie powierzchni izolacji przez zjonizowane powietrze [8, 19, 40, 41, **64, 69, 70, 75**, 92, 139, 225]. Reakcje chemiczne zachodzące między dielektrykiem stałym a otaczającym go gazem w trakcie WNZ powodują powstawanie produktów ubocznych gazowych (głównie ozonu i tlenków azotu), ciekłych (woda, kwasy) i stałych (kryształy, np. uwodnionego kwasu szczawiowego). Jednym z najważniejszych skutków utworzenia się ciekłych produktów ubocznych wyładowań jest znaczny (aż o 6 lub 7 rzędów wartości), wzrost przewodności powierzchniowej dielektryka. Reakcja NO_x z H_2O powoduje tworzenie się bardzo aktywnych chemicznie kwasów azotowych. Dzieje się tak wskutek rozpuszczania się produktów reakcji ubocznych w wodzie i powstawania warstwy elektrolitu kwasowego. W początkowym stadium WNZ, w przypadku braku nierówności na powierzchni dielektryka, nie ma uprzywilejowanych punktów i pole jest w miarę jednorodne. Kiedy pojawi się stały produkt uboczny w postaci kryształu, powstała w ten sposób nierówność powierzchni powoduje lokalne wzmocnienie pola i WNZ stają się zjawiskiem lokalnym, skoncentrowanym na końcu kryształu. W tym stadium wielkość wyładowań gwałtownie maleje, natomiast lokalnie gęstość energii wzrasta. W polimerach zjawiskiem charakterystycznym, inicjowanym przez WNZ, jest drzewienie elektryczne, którego efektem jest powstawanie kanałów przewodzących, co prowadzi do przebicia [193].

W silnikach zasilanych z przekształtników PWM przyrost temperatury wskutek strat dodatkowych i dielektrycznych osiąga znaczne wartości. Z powodu odkształcenia prądu występują w silniku straty dodatkowe w rdzeniu silnika i w klatce wirnika, które są wywołane wyższymi harmonicznymi strumieni rozproszenia i w nieznacznym stopniu zależą od obciążenia [215]. Występują też większe straty w uzwojeniach wirnika i stojana związane z wysoką częstotliwością. Natomiast straty dielektryczne w materiałach izolacyjnych zależą od częstotliwości, a w przypadku materiałów polarnych – również od temperatury. Może to spowodować rodzaj sprzężenia zwrotnego: wzrost współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ z częstotliwością powoduje wzrost temperatury, a z kolei wzrost temperatury powoduje wzrost $\text{tg}\delta$ [194].

Podsumowując można stwierdzić, że strome impulsy napięciowe dużej częstotliwości mogą powodować [296]:

- przepięcia (ponad $3U_n$) oraz nierównomierny rozkład napięcia, co może wywoływać wyładowania niezupełne oraz przebicia izolacji międzyzwojowej,
- znaczny wzrost temperatury silnika.

Zwiększenie odporności układu izolacyjnego na WNZ można uzyskać przez zwiększenie grubości izolacji lub zastosowanie materiałów bardziej odpornych na WNZ i bardziej ciepłoodpornych oraz przez eliminację wszelkich szczelin i defektów izolacji (przez ulepszenie procesu nasycania uzwojeń).

2.3.2 Aktualne rozwiązania układu izolacyjnego silników zasilanych z przekształtników

Aktualnie układy izolacyjne silników zasilanych z przekształtników napięciowych są podzielone na dwa typy zgodnie z normami IEC TS 60034-18-41 (a także NEMA MG1 Part 30) i IEC TS 60034-18-42 (a także NEMA MG1 Part 31) [104, 211, 212, 213, 214, 215]:

- układy izolacyjne typu I, w których podczas eksploatacji nie powinny pojawić się wyładowania niezupełne. Są to silniki ogólnego przeznaczenia na napięcie znamionowe niższe niż 700 V, zwykle o uzwojeniach wspywanych. Norma NEMA MG1 Part 30 podaje, że silniki takie wytrzymują powtarzalne przepięcia o amplitudzie 1000 V. Na ogół silniki na 230 V spełniają to wymaganie, a dla silników na wyższe napięcie, aby zmniejszyć przepięcia do dopuszczalnego poziomu, można zastosować filtry bądź dławiki.
- układy izolacyjne typu II, w których podczas eksploatacji mogą pojawić się wyładowania niezupełne. Wg normy NEMA MG1 Part 31, silniki do zasilania przekształtnikowego powinny wytrzymywać powtarzalne piki napięciowe na zaciskach silnika równe $3,1 \times U_n$ skuteczne o czasie narostu nie mniejszym niż 0,1 ms. Silniki takie mogą być używane bez dodatkowych filtrów bądź dławików, pod warunkiem, że zastosowane sterowanie i długość kabli zasilających nie spowoduje, że na zaciskach silnika powstaną przepięcia przekraczające podaną wartość [213].

Wyższe wartości przepięć występują przy:

- krótkich czasach narostu napięcia na zaciskach silnika,
- długich kablach między przekształtnikiem a silnikiem,
- wysokiej częstotliwości impulsów napięciowych z przekształtnika.

Aby uniknąć znacznych przepięć należy:

- stosować silniki na najniższe możliwe napięcie,
- stosować najniższe możliwe częstotliwości nośne,
- stosować filtry lub dławiki, jeśli piki napięciowe przekraczają dopuszczalne wartości.

W przeciwieństwie do silników pracujących przy zasilaniu sieciowym, w silnikach z napędem regulowanym należy uwzględnić kilka dodatkowych źródeł wytwarzających ciepło, związanych ze stosowaniem przekształtników. W niektórych przypadkach te dodatkowe straty mogą być wystarczającym powodem do obniżenia wartości znamionowych lub przewymiarowania silnika lub przekształtnika. W zastosowaniach, które wymagają wysokiego momentu przy niskich częstotliwościach wprowadza się tzw. chłodzenie obce, czyli wentylator pomocniczy z niezależnym źródłem zasilania (niezależny więc od obrotów silnika).

W przypadku silników ogólnego przeznaczenia, stosowanych do napędów regulowanych, może być potrzebne obniżenie maksymalnej dopuszczalnej temperatury podanej dla zasilania sieciowego. Na podjęcie decyzji o denominacji mogą wpłynąć inne czynniki powodujące wzrost temperatury, takie jak cykl pracy, temperatura otoczenia, wysokość nad poziomem morza [214].

Jak więc widać, aktualnie istnieją tendencje, aby w silnikach n.n. ogólnego przeznaczenia o uzwojeniach wsypywanych, zasilanych z przekształtników PWM nie dopuścić do występowania takich przepięć, które powodowałyby pojawienie się WNZ. W silnikach często wprowadza się chłodzenie obce. Ze względu na wyższe straty, silniki takie są na ogół przewymiarowane. Jednak norma IEC TS 60034-18-41 podaje, że ze względu na ciągły rozwój zarówno energoelektroniki, jak i materiałów elektroizolacyjnych, można w tej dziedzinie spodziewać się znacznych zmian w najbliższych latach [211]. W następnym rozdziale przedstawione zostaną materiały nanokompozytowe o znacznie lepszych właściwościach dielektrycznych i cieplnych, które mogą być stosowane również w układzie izolacyjnym silników indukcyjnych zasilanych z przekształtników.

3. WYBRANE NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE STOSOWANE NA IZOLACJĘ ELEKTRYCZNĄ

Aby uzyskać wytrzymałość izolacji na zwiększone narażenia występujące w silnikach zasilanych z przekształtników, potrzebne są nowe materiały elektroizolacyjne, o lepszych właściwościach niż właściwości materiałów dotychczas stosowanych. Nowe materiały elektroizolacyjne są potrzebne również ze względu na stale zwiększające się wymagania dotyczące izolacji elektrycznej, wynikające ze wzrostu poziomów mocy i napięć pracy urządzeń elektrotechnicznych. Ponadto coraz wyższe wymagania stawiane są materiałom ze względu na szeroki zakres temperatury pracy – podwyższony przy konwencjonalnych zastosowaniach a obniżony do temperatur kriogenicznych dla nadprzewodników. Wszelkie ulepszenia wytrzymałości elektrycznej izolacji umożliwiają zmniejszenie ilości materiału izolacyjnego i tworzenie urządzeń elektrycznych mniejszych, lżejszych i bardziej niezawodnych [283].

Poprawę właściwości izolacji organicznej można uzyskać między innymi przez wytworzenie nanokompozytów polimerowych. Nanokompozyty polimerowe to nowa klasa materiałów stanowiąca alternatywę dla konwencjonalnych polimerów i kompozytów. Zawierają one nieorganiczne napełniacze rozdrobione do rozmiarów nanometrycznych i wykazują znacznie lepsze właściwości od zwykłych kompozytów. Początkowo przedmiotem zainteresowania badaczy były przede wszystkim znakomite właściwości mechaniczne nanokompozytów. Następnie okazało się, że nanokompozyty polimerowe pozwalają uzyskać doskonałe właściwości dielektryczne [20, 108] oraz cieplne [153].

Podobnie było kilkadziesiąt lat wcześniej, przy wprowadzaniu kompozytów, kiedy to do polimerów zaczęto wprowadzać napełniacze, aby poprawić właściwości mechaniczne izolacji. Okazało się wówczas, że niektóre z napełniaczy poprawiały także właściwości dielektryczne polimeru.

Nanotechnologia jest szybko rozwijającą się interdyscyplinarną dziedziną nauki. Za twórcę idei nanotechnologii uważa się fizyka amerykańskiego R. Feynmana, który już w 1959 r. na słynnym wykładzie pt. „There’s a plenty of room at the bottom” stwierdził, że „zasady fizyki nie sprzeciwiają się możliwości zmieniania rzeczy, atom po atomie”. Rozwój nanotechnologii nastąpił jednak znacznie później. Możliwy był dopiero dzięki rozwojowi technik mikroskopowych, który nastąpił w latach osiemdziesiątych (w 1981 r. wynaleziono skaningowy mikroskop tunelowy a w 1986 r. – mikroskop sił atomowych). Pierwszy eksperyment nanotechnologiczny (ułożenie logo IBM z 35. atomów

kсенonu za pomocą mikroskopu skaningowego) wykonano trzydzieści lat po słynnym wystąpieniu Feynmana. Nazwę nanotechnologia wprowadził w 1974 r. Norio Taniguchi, a upowszechnił ją Eryk Drexler [37], autor słynnej publikacji „Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology”, która ukazała się w 1986 r. [37]. Obecnie na rozwój nanotechnologii przeznaczają się na świecie olbrzymie nakłady finansowe.

W Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej w opinii na temat nanonauki i nanotechnologii [106], podano, że: „Nanonauka i nanotechnologie (N&N) są szybko rozwijającą się dziedziną, która przedstawia się obiecująco z punktu widzenia przekształcania badań podstawowych w udane innowacje. (...) Większość analityków żywi przekonanie, że materiały, produkty i usługi oparte na N&N mogą wygenerować do 2015 r. globalny rynek o rocznej wartości setek miliardów euro.” W dokumencie tym określono definicje dotyczące nanotechnologii. Poniżej podane zostały niektóre z nich [106]:

Nano: przedrostek oznaczający jedną miliardową część całości. W tym przypadku przedrostek „nano” używany jest do określania jednej miliardowej części metra.

Nanonauki: nowe podejście nauk tradycyjnych (chemii, fizyki, biologii, elektroniki itp.) do podstawowej struktury i zachowania materii na poziomie atomów oraz cząsteczek. Nanonauki zajmują się w istocie badaniem potencjału atomów w różnych dyscyplinach naukowych.

Nanotechnologie: umożliwiają manipulowanie atomami i cząsteczkami w celu tworzenia nowych powierzchni i obiektów, które ze względu na różną budowę i ułożenie atomów – charakteryzują się właściwościami nadającymi się do zastosowania w codziennym życiu. Są to technologie operujące w zakresie miliardowych części metra. W uzupełnieniu do powyższej definicji na uwagę zasługuje również definicja o większym znaczeniu z punktu widzenia nauki. Terminem nanotechnologia określa się wielodyscyplinarne podejście do tworzenia materiałów, mechanizmów i formacji poprzez kontrolowanie materii w skali nano. Zgodnie z tym wielodyscyplinarnym podejściem dla rozwoju kwalifikacji w nanotechnologii trzeba dysponować rozległą wiedzą w dziedzinie elektroniki, fizyki i chemii.

Na uwagę zasługują też definicje opracowane przez Interdyscyplinarny Zespół do spraw Nanonauki i Nanotechnologii (utworzony w 2006 r. przy MNiSW), które podkreślają uzyskanie nowych właściwości:

Nanonauka to badanie zjawisk i manipulacja elementami materii na poziomie atomowym, molekularnym i makromolekularnym (zakres od jednego do stu nanometrów), gdzie właściwości materii różnią się w istotny sposób od właściwości w większych skalach wymiarowych.

Nanotechnologia to projektowanie i wytwarzanie struktur, których przynajmniej jeden rozmiar jest poniżej 100 nm i które posiadają nowe właściwości wynikające z nanorozmiaru.

Definicję nanokompozytów polimerowych oraz ich rodzaje przedstawiono w następnym rozdziale.

3.1. Rodzaje nanokompozytów polimerowych

Kompozyt jest to tworzywo, które:

- złożone jest z co najmniej dwóch materiałów, z których jeden pełni rolę wiążącą (matryca), a drugi spełnia rolę wzmacniającą (faza rozproszona),
- ma właściwości nowe (lepsze) w stosunku do komponentów.

Definicji nanokompozytu jest wiele, z których dwie zacytowano poniżej:

1. **Nanokompozyt** to materiał kompozytowy (kompozyt), w którym faza rozproszona tworzy struktury o wymiarach poniżej 100 nm; bardzo duże rozwinięcie powierzchni międzyfazowej nadaje nanokompozytom właściwości trudno osiągalne, bądź niedostępne w wypadku tradycyjnych kompozytów, jak np.: niepalność, zwiększona wytrzymałość cieplna, bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe [105];
2. **Nanokompozyt** to kompozyt, w którym co najmniej jedna faza ma co najmniej jeden wymiar w nanoskali [159, 277].

Charakterystyczną cechą nanokompozytu polimerowego jest niewielka ilość fazy rozproszonej (tzw. nanonapełniacza), zwykle poniżej kilku procent wagowo (wt.), podczas gdy tradycyjne kompozyty zawierają zwykle 30 – 80% wt. napełniacza.

W zależności od matrycy nanokompozyty można podzielić na [17]:

- metaliczne,
- niemetaliczne, w tym ceramiczne, polimerowe i półprzewodnikowe.

Mogą one zawierać nanonapełniacze o różnym kształcie, które klasyfikuje się jako [122, 277]:

- nanonapełniacze 1D – czyli warstwowe, o jednym wymiarze mniejszym niż 100 nm, np. glinokrzemiany warstwowe,
- nanonapełniacze 2D – czyli włókniste, o dwóch wymiarach mniejszych niż 100 nm, np. nanorurki lub nanowłókna,
- nanonapełniacze 3D – czyli ziarniste, o trzech wymiarach mniejszych niż 100 nm, np. cząstki sferyczne.

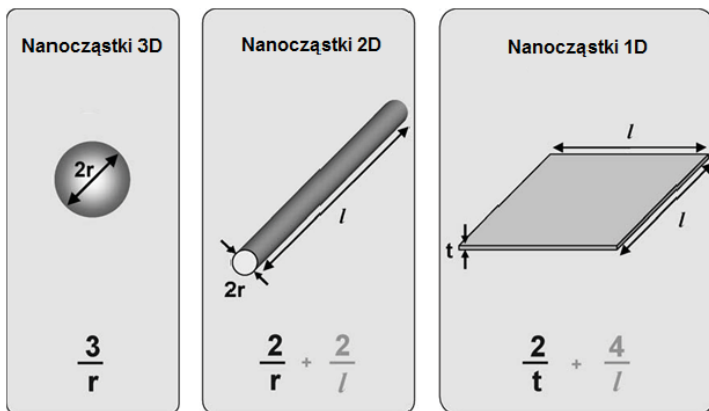
Zmniejszenie rozmiaru cząstek nanonapełniacza w kompozycie powoduje, że [113, 159, 277]:

- współczynnik kształtu (aspect ratio), zdefiniowany tutaj jako stosunek powierzchni cząstki do jej objętości, rośnie (rys. 3.1), co jak wiadomo powoduje poprawę właściwości mechanicznych kompozytu,
- większa ilość napełniacza styka się z otaczającym polimerem; rozdrobnienie powoduje, że taka sama masa napełniacza ma większą powierzchnię i stąd większą możliwość oddziaływania z matrycą (rys. 3.2),
- istnieje bardzo duży obszar interfazy,
- poprawę właściwości uzyskuje się przy bardzo małej ilości nanonapełniacza.

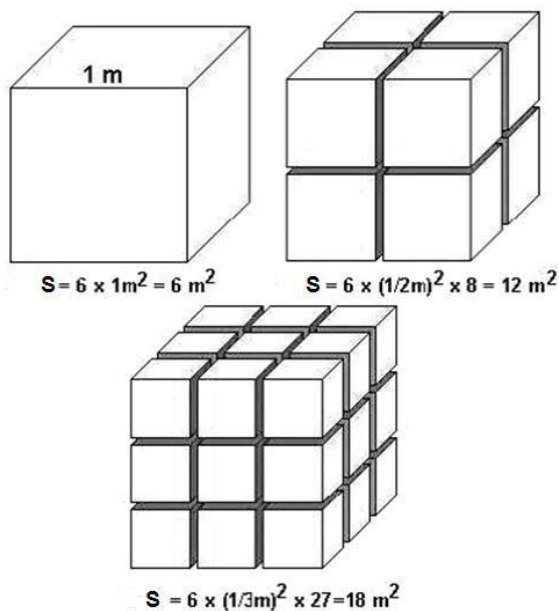
Im mniejszy jest rozmiar cząstek, tym bardziej istotne stają się właściwości powierzchniowe (siły adhezji i tarcia) [151]. Wspólną cechą wszystkich nanocząstek jest dominujący udział atomów lub cząsteczek powierzchniowych w stosunku do całkowitej liczby atomów, np. cząstka o średnicy 10 nm ma 20% atomów powierzchniowych, a cząstka o średnicy 1 nm ma ich 100% [113].

Nanonapełniacze mogą być naturalne bądź syntetyczne [49, 124, 283]. Nano-cząstki tworzy się metodami:

- „z góry na dół” („top-down”), czyli przez rozdrabnianie litych materiałów lub większych cząstek, wykorzystując m.in.: sposoby mechaniczne (nacisk, udar, tarcie, ścinanie, cięcie oraz stosując bardzo duże odkształcenia plastyczne), krystalizację ze stanu amorficznego, procesy separacji faz oraz pirolizę,
- „z dołu do góry” („bottom-up”), do których zalicza się syntezę chemiczną a także osadzanie z fazy gazowej (np. metody zol-żel).

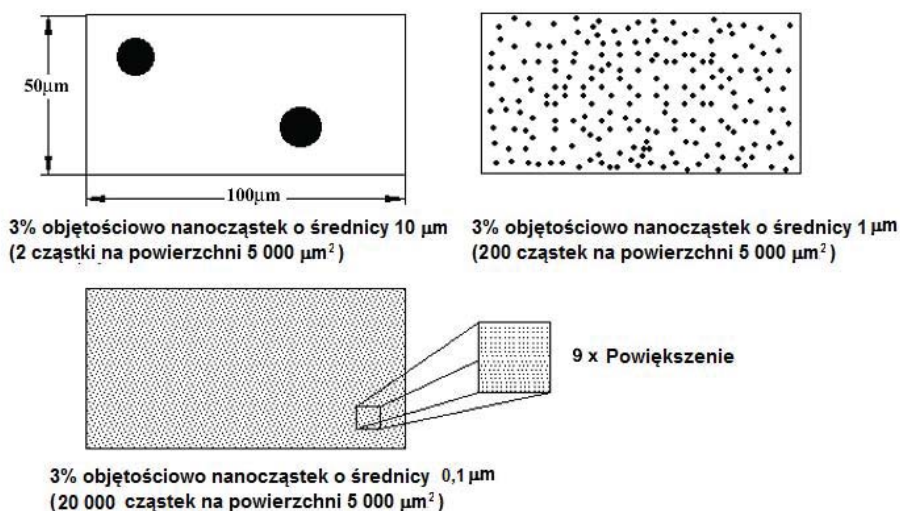


Rys. 3.1. Zależność współczynnika kształtu od wymiarów dla nanocząstek 3D, 2D oraz 1D [277]. Jest on odwrotnie proporcjonalny do najmniejszego rozmiaru nanocząstki



Rys. 3.2. Ilustracja wzrostu powierzchni S sześcianu o boku 1 m przy jego podziale na 8 i 27 części [122]

W związku z bardzo małym rozmiarem nanonapełniacze wykazują dużą powierzchnię właściwą (czyli wyrażoną w g/m^2 powierzchnię 1 grama materiału) (rys. 3.3.), wysoką aktywność, właściwości katalityczne, właściwości adsorpcyjne oraz skłonność do aglomeracji [57, 124, 159, 160, 266].



Rys. 3.3. Ilustracja ilości nanocząstek na powierzchni 5000 μm^2 w zależności od ich wielkości [248]

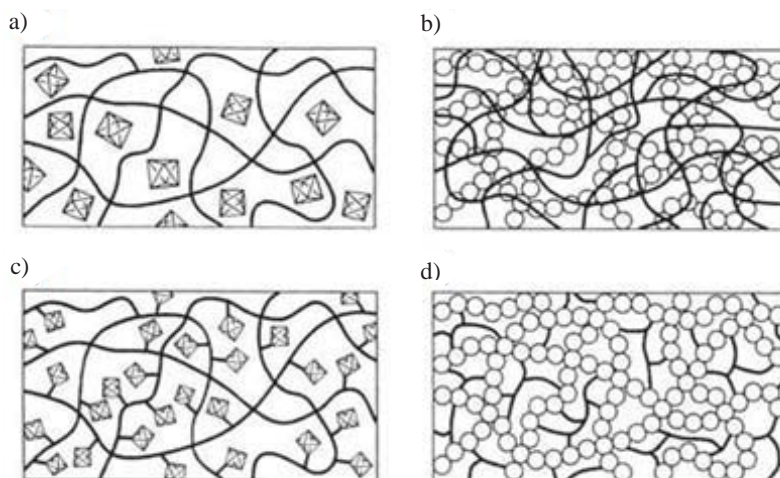
Ze względu na budowę chemiczną nanonapełniacza można podzielić na:

- węglowe (np. sadza, grafit, grafeny, nanorurki węglowe, fulereny kuliste),
- metalowe (np. glin, żelazo, miedź, srebro),
- tlenki metali i niemetalu (np. tlenek tytanu, cynku, krzemu, żelaza, glinu, miedzi, ceru, cyrkonu, aluminium, niklu),
- krzemiany (np. montmorylonity, mika, silseskwioxany – POSS).

Należy tutaj wspomnieć o możliwych i nie do końca jeszcze poznanych zagrożeniach, które mogą stwarzać nanocząstki. Otóż mogą one się przemieszczać łatwo i w sposób niekontrolowany, a także mogą wnikać do organizmów żywych. Z tego względu nanocząstki mogą być szkodliwe, nawet jeżeli materiały, z których są one wykonane w skali makro są w pełni bezpieczne. Obecnie wydaje się, że największe ryzyko związane jest z brakiem zarówno środków technicznych do monitorowania środowiska naturalnego pod względem obecności i oddziaływania nanocząstek i nanomateriałów oraz z brakiem międzynarodowych przepisów regulujących taką kontrolę [266]. W Polsce problemem nowych zagrożeń w przemyśle związanych z nanotechnologią interesuje się również Krajowa Rada Ochrony Pracy [110].

Na uzyskane właściwości nanokompozytu oraz jego strukturę i morfologię ma wpływ zarówno rodzaj zastosowanych składników jak i metoda użyta do jego wytworzenia. Wpływa ona na wielkość powierzchni styku fazy rozproszonej (nanonapełniacza) oraz charakter oddziaływań między fazą ciągłą (matrycą) a rozproszoną [46, 47, 109, 122, 159, 161]. Z chemicznego punktu widzenia można wyróżnić kilka sposobów wprowadzenia układu nieorganicznego do polimerów, które zależą od typu oddziaływania między obu składnikami. Oddziaływanie może być silne (kowalentne, koordynacyjne, jonowe), słabe (siły Van der Waalsa, wiązania wodorowe, równowaga hydrofilowohydrofobowa), albo może być brak oddziaływań chemicznych. Nanokompozyty nieorganiczno-organiczne, analogicznie jak kompozyty, mogą tworzyć różne struktury (rys. 3.4.) [151]:

1. Struktury słabo związane, czyli
 - nieorganiczny napełniacz osadzony w polimerze,
 - wzajemnie przenikające się sieci (Interpenetrating Networks – IPN) [235].
2. Struktury z wiązaniami chemicznymi, czyli
 - napełniacz związany z łańcuchem polimeru,
 - podwójna sieć napełniacz-polimer z wiązaniami kowalentnymi.



Rys. 3.4. Różne struktury nanokompozytów nieorganiczno-organicznych:

- a) nieorganiczny napełniacz osadzony w polimerze, b) wzajemnie przenikające się sieci (IPN), c) napełniacz związany z łańcuchem polimeru, d) podwójna sieć napełniacz-polimer [151]

Ogólna idea nanokompozytów oparta jest na koncepcji wytworzenia bardzo dużej interfazy między nanocząstkami a matrycą polimerową. Jednak właściwości nanokompozytów są określone nie tylko przez rozmiar interfazy. Decydującym czynnikiem jest oddziaływanie wzajemne obu faz. W praktyce bardzo często już sam homogeniczny rozkład nanocząstek jest problemem. Otóż okazuje się, że spodziewaną dużą powierzchnię nie zawsze można osiągnąć. Również problemem może być uzyskanie odpowiedniego oddziaływania składników [241].

Właściwości wszystkich materiałów heterogenicznych (do których należą nanokompozyty) charakteryzują 4 czynniki: właściwości składników, skład, struktura i oddziaływania międzyfazowe [241]. Interfaza zależy od oddziaływania między polimerem a nanocząstką i może powodować zmianę składu chemicznego, ruchliwości łańcucha polimeru, stopnia utwardzenia, krystaliczności, itp. [91]. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że interfaza jest tylko dwuwymiarowa. Jednak w układach heterogenicznych praktycznie zawsze tworzy się interfaza, która ma grubość i właściwości inne niż właściwości składników. Interfaza powstaje przez adsorpcję polimeru na powierzchni wtarcenia, przez interdyfuzję składników mieszaniny lub różne reakcje chemiczne. Ze względu na wiele mechanizmów oddziaływania oraz powstałą w rezultacie skomplikowaną strukturę,

trudno tu o uogólnienia. Jednak fakt istnienia interfazy jest obecnie ogólnie akceptowany. Aby scharakteryzować interfazę oraz wpływ modyfikacji składników, stosuje się metody spektroskopowe – spektroskopię fotoelektronów XPS, spektrometrię mas jonów wtórnych SIMS, spektroskopię elektronów Augera AES, spektroskopię odbicia rozproszonego w podczerwieni DRIFT oraz inne metody o różnej rozdzielczości i głębokości penetracji. Trudno jednak uzyskać informację o interfazie, która powstała przez adsorpcję czy interdyfuzję. Jeśli siły oddziaływania są słabe, np. między składnikami działają tylko siły dyspersji, to metody spektroskopowe ich nie wykryją. Właściwości interfazy zależą od mechanizmu jej powstawania i od właściwości składników. Jeżeli interfaza powstaje w wyniku reakcji chemicznej, przewidywanie jej właściwości jest trudne. Jeśli interfaza powstaje w wyniku oddziaływań fizyko-chemicznych, jej grubość zależy od siły oddziaływania, natomiast jej właściwości zależą od właściwości składników. Istnieją różne modele przyjmujące określoną grubość interfazy i jej homogeniczne, bądź zmieniające się w sposób ciągły od fazy do fazy właściwości. Wpływ interfazy na każdą właściwość może być inny. Oddziaływania międzyfazowe mogą mieć, na przykład, mały wpływ na moduły sprężystości, natomiast duży wpływ na właściwości występujące przy dużych deformacjach [241].

Do charakteryzowania właściwości nanokompozytów używa się różnych metod, w szczególności spektroskopię Magnetycznego Rezonansu Jądrowego NMR [49, 263], metody rozpraszania neutronów, spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR [181, 257], dyfraktometrię rentgenowską XRD [32, 35, 49, 100, 242, 243], szerokokątową dyfraktometrię rentgenowską WAXS [35, 122], niskokątową dyfraktometrię rentgenowską SAXS [57], rentgenowską analizę fluorescencyjną [204, 205], metody termoanalityczne TGA, DTA, DSC, DMA, [32, 39, 49, 54, 61, 63, 67, 68, 71, 72, 77, 82, 83, 84, 87, 149, 191, 204, 205, 255, 261, 263], spektroskopię w podczerwieni FTIR [32, 35, 39, 49, 251, 263], metodę prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji TSD [81, 97, 187], oraz metody mikroskopowe AFM i SEM i TEM [32, 35, 36, 49, 54, 85, 149, 151, 263]. Nanokompozyty polimerowe można wytworzyć na bazie tworzyw zarówno termoplastycznych, termoutwardzalnych, jak i elastomerów. Są one wytwarzane na przykład na bazie:

- epoksydu [5, 23, 26, 33, 39, 45, 89, 137, 138, 144, 148, 153, 155, 157, 158, 171, 172, 174, 179, 187, 234, 236, 257, 258, 261, 263, 264, 271, 307],
- polietylenu [22, 24, 29, 42, 43, 95, 101, 133, 280, 299, 300],
- polipropylenu [16, 35, 43, 50, 54, 279, 302],
- polimetakrylanu metylu [88, 126, 134, 149, 162, 191, 259, 260, 291],
- poliuretanu [25, 32, 100, 154, 286, 308],
- poliimidu [170, 288, 292],
- polichlorku winylu [172, 270, 303, 310],
- poliamidu [285, 301],
- polistyrenu [54],
- polifluorku winilidenu [130],
- poliakrylanu [180],
- poliakryloamidu [294],
- poliofenolu [256],
- polietylenoglikolu [246],
- poliwinylacetatu [126],

- poliestroimidu [38, **63, 67, 82**, 98, 139, **186, 204, 206**],
- poliestru [**82**],
- poliamidoimidu [38].

Jako nanonapełniacze najczęściej stosowane są:

- modyfikowany glinokrzemian warstwowy - montmorylonity [32, 35, 36, 43, 54, 57, **63, 87**, 89, 100, 138, 146, 148, 157, 162, 183, 187, 191, 207, 227, 228, 229, 231, 233, 234, 246, 257, 258, 261, 270, 285, 301, 303, 304],
- nanokrzemionka [16, 24, 25, 29, 50, **61, 63, 65, 67, 68, 72, 82, 83, 84**, 97, 98, 109, 137, 144, 149, 154, 163, 180, 182, 184, **204, 206**, 232, 244, 259, 260, 263, 268, 286, 293, 307, 310],
- dwutlenek tytanu [1, 29, 144, 198, 260, 261],
- tlenek glinu [95, 126, 158, 170, 171, 244, 292, 305],
- tlenek cynku [93, 101, 162, 261, 264, 280, 308],
- nanorurki węglowe [93, 173, 255, 256] i fureleny [30, 160, 178, 207, 279, 281],
- nanorurki krzemianowe [302],
- nanoproszki metali [21, **58, 80**, 93, 102, 151, 226].

3.2. Przegląd wybranych metod wytwarzania nanokompozytów polimerowych

Głównym celem tworzenia nanokompozytów, które są materiałami hybrydowymi, jest wykorzystanie najlepszych właściwości każdego ze składników, przy jednoczesnym zmniejszeniu lub wyeliminowaniu ich wad, tak aby uzyskać odpowiedni efekt synergiczny. Takie działanie przyczynia się to do rozwoju nowych materiałów, o nowych właściwościach [108, 136]. Nanokompozyty polimerowe otrzymuje się przez:

- zmieszanie nanonapełniacza i monomeru podczas syntezy polimeru (*in situ*) [23, 39, 54, 57, 134, 151, 159, 184, 227, 231, 233, 260, 292],
- zmieszanie nanonapełniacza i polimeru w stanie uplastycznionym, uzyskanym przez stopienie polimeru [57, 159, 183, 187, 227, 231],
- zmieszanie nanonapełniacza i polimeru w stanie uplastycznionym, uzyskanym przez rozpuszczenie polimeru w rozpuszczalniku [23, 57, 95, 159, 183, 184, 188, 227, 231].

Autorka w swoich pracach stosowała właśnie tę ostatnią metodę [**60, 61, 65, 67, 68, 72, 77, 82, 83, 84, 86, 87, 186, 204, 205, 206**].

Aktualnie największą bibliografię, również w dziedzinie metod wytwarzania, mają nanokompozyty polimerowe z nanonapełniaczem warstwowym 1D – montmorylonitem. Aby otrzymać nanokompozyt zawierający nanocząstki 1D, należy dokonać interkalacji, czyli wprowadzić cząsteczkę polimeru lub jej część między warstwy MMT. Metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych z MMT można podzielić na trzy główne kategorie [228]:

- interkalację w trakcie polimeryzacji – *in situ* (*in situ intercalative polymerization*),
- interkalację rozpuszczalnikową (*solution intercalation*),
- interkalację w stanie stopionym (*polymer melt intercalation*).

Poniżej omówiono metody wprowadzania do polimeru nanonapełniaczy metodą *in situ* oraz przez fizyczne zmieszanie w stanie uplastycznionym i w roztworze.

Metoda *in situ* otrzymywania nanokompozytów polimerowych

Na początku lat osiemdziesiątych XX wieku metodą *in situ* wytworzono historycznie pierwszy nanokompozyt polimerowy. Był to poliamid PA 6 z montmorylonitem. Obecnie metodę tę stosuje się głównie do otrzymywania nanokompozytów z polimerów termoutwardzalnych i niektórych termoplastów, takich jak politereftalan etylenu (PET), polistyren i polimetakrylan metylu. W metodzie polimeryzacji *in situ* w pierwszym etapie ciekły monomer wnika między płytki MMT (wymaga to określonego czasu, zależnego od polarności monomerów, właściwości powierzchniowych nanonapełniacza oraz temperatury), a w następnym etapie zachodzi proces polimeryzacji [57, 159, 227].

Metoda mieszania nanonapełniacza w stopionym polimerze

Metoda ta polega na zmieszaniu nanonapełniacza z polimerem i ogrzewaniu tak przygotowanej mieszaniny powyżej temperatury topnienia polimeru. Zastosowanie tej metody ograniczone jest tylko do polimerów, które topią się bez rozkładu, takich jak poliamidy, politereftalan etylenu, politlenek etylenu. W większości przypadków do uzyskania nanokompozytu metodą ze stopu, nie wystarcza zwykle zmieszanie zmodyfikowanego nanonapełniacza ze stopem polimerowym. Zazwyczaj wymagane jest dodatkowo długotrwałe mieszanie w podwyższonej temperaturze oraz ekstruderowe wytłaczanie. Metoda ta posiada szereg zalet, ponieważ w układzie nie występuje rozpuszczalnik, którego cząsteczki mogą w pewnym sensie „konkurować” z cząsteczkami polimeru. W przypadku nanokompozytów z montmorylonitem, zmodyfikowany powierzchniowo montmorylonit wraz z polimerem są zazwyczaj podawane do zasobnika wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej, gdzie następują procesy uplastyczniania polimeru, mieszania polimeru z montmorylonitem i wygrzewania mieszaniny, która następnie jest granulowana. Metoda mieszania stopionego polimeru ma coraz większe znaczenie praktyczne, gdyż umożliwia wytwarzanie niewielkich ilości nanokompozytu przy zastosowaniu powszechnie dostępnych wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych (z układem wymuszonego odgazowania) przy niskiej temperaturze procesu i dużej prędkości obrotowej ślimaków. Proces ten jest mało wydajny, ze względu na długi czas przebywania składników w wytłaczarce. Ograniczeniem stosowania tej metody może być szczególnie duża lepkość niektórych układów polimer-nanocząstki, a także w niektórych przypadkach katalityczne działanie nanonapełniacza, powodujące obniżenie temperatury i czasu ewentualnej degradacji termicznej polimeru [57, 159, 227].

Metoda mieszania nanonapełniacza w roztworze polimeru

Metoda ta polega na dyspergowaniu nanonapełniacza z polimerem ciekłym, rozpuszczonym w rozpuszczalniku. Jest to metoda technicznie najprostsza, stosunkowo tania, wymagająca zastosowania urządzeń mieszających [159]. Stosowane są różne techniki dyspergowania, między innymi przy zastosowaniu młynów kulowych, mieszadeł magnetycznych, urządzeń ultradźwiękowych, mieszadeł wysokoobrotowych (dyspergatorów), mieszadeł bezkontaktowych lub przy zastosowaniu chemicznych środków dyspergujących [108]. W przypadku montmorylonitu, w polarnym rozpuszczalniku rozpuszcza się osobno zarówno MMT (spęcznianie nanonapełniacza) jak i polimer, a następnie miesza się wszystko razem [227] i odparowuje rozpuszczalnik. Tą metodą wytwarzane są

nanokompozyty z montmorylonitem na bazie polietylenu o dużej gęstości i poliamidu z montmorylonitem. Metoda nadaje się do wytwarzania nanokompozytowych lakierów oraz środków impregnujących, które w składzie swym mają rozpuszczalniki albo rozcieńczalniki reaktywne. Jak już wspomniano, metodę tę stosowała autorka w swoich pracach [72, 82]

Aby uniknąć powstawania aglomeratów przy tworzeniu fizycznej mieszaniny polimeru i nieorganicznego napełniacza można modyfikować chemicznie powierzchnię nanocząstek lub modyfikować (funkcjonalizować) polimery. W przypadku nanokompozytu z polimerów niepolarnych można zastosować dodatkowy składnik, spełniający funkcję kompatybilizatora. W celu uniknięcia rozdziału faz w układach hybrydowych można stosować następujące sposoby [151]:

- zastosowanie polimerów, które oddziałują z nanocząstkami (przez siły Van der Waalsa, dipolowe, wiązania wodorowe, itp.);
- kowalente związanie obojętnej warstwy organicznej na powierzchni nanocząstki, pełniącej rolę kompatybilizatora w interfejsie cząstka/polimer;
- stosowanie specjalnych technik polimeryzacji (takich jak polimeryzacja emulsyjna), pozwalających na otrzymywanie dyspersji typu "core – shell" (rdzeń-otoczka);
- inicjowanie reakcji szczeplenia łańcucha polimeru z powierzchnią nanocząstki.

O uzyskiwanych właściwościach nanokompozytu decyduje stopień homogenicznego zdyspergowania nanocząstek w polimerze [2, 108, 30, 57, 146, 159, 163, 176, 226, 230, 243, 253, 281, 287]. Aby poprawić zwilżalność nanonapełniacza polimerem, prowadzi się modyfikacje chemiczne powierzchni nanocząstek (np. związkami typu silanów lub tytanianów), a także stosuje się substancje powierzchniowo czynne, tzw. surfaktanty [159]. Glinokrzemiany warstwowe, na przykład, mają charakter hydrofilowy i są niekompatybilne z większością polimerów, szczególnie z polimerami niepolarnymi. Dlatego konieczne jest ich modyfikowanie dla uzyskania właściwości organofilowych i spęcznienia [57]. Również nanorurki węglowe wymagają funkcjonalizacji. Modyfikację silanami polimeru lub nanonapełniacza prowadzi się np. w przypadku nanokrzemionki [184]. W zasadzie dla każdego zestawu polimer – nanonapełniacz należy opracować odpowiedni sposób postępowania, ponieważ uniwersalne rozwiązania nie istnieją [95, 241]. Jednak w niektórych przypadkach doświadczenie uzyskane w jednym systemie można przenieść na inny – np. organofilizacja krzemianów warstwowych zasadniczo jest wykonywana zgodnie z takimi samymi zasadami, jak w przypadku CaCO_3 . W obu przypadkach wykorzystuje się specjalne oddziaływania jonowe.

3.3. Właściwości i zastosowanie nanokompozytów polimerowych

Wprowadzenie niewielkiej ilości nanometrycznych materiałów nieorganicznych do polimerów daje możliwość tworzenia wielu nowoczesnych materiałów o dużym potencjale nowych zastosowań [151]. Wzrastające wciąż zainteresowanie tego rodzaju nowymi kompozytami związane jest z ich właściwościami, które są znacznie lepsze w porównaniu zarówno do polimerów wyjściowych, jak i tradycyjnych kompozytów [226]. Do zalet nanokompozytów należą doskonałe właściwości:

- mechaniczne (przy małym ciężarze właściwym) – duża wytrzymałość na zerwanie, zginanie, moduły sprężystości, udarność, odporność na zarysowanie i uszkodzenie powierzchni [23, 30, 48, 71, 93, 144],

- cieplne – zwiększona stabilność termiczna, wyższa temperatura degradacji [71, 149, 153, 162, 167, 168, 191, 286],
- **elektryczne** – podwyższona trwałość w polu elektrycznym (odporność na starzenie elektryczne), wytrzymałość elektryczna [68], odporność na wyładowania niezupełne [77, 82, 198] oraz drzewienie, a w przypadku kompozytów zawierających nanocząstki przewodzące – właściwości antystatyczne i półprzewodzące [279], możliwość kontroli współczynnika przenikalności elektrycznej ϵ [4, 173],
- optyczne – przezroczystość dla światła widzialnego [20], w związku z małym rozmiarem oraz stosowaniem małej ilości nanonapełniaczy,
- barierowe dla cieczy i gazów – obecność nanonapełniaczy powoduje, że molekuly cieczy lub gazu muszą przebyć dłuższą drogę, aby przeniknąć przez polimer o określonej grubości, wskutek tzw. efektu labiryntu [84, 100, 270],
- uniepalniające – wskutek podwyższonej temperatury odkształcenia, właściwości barierowych dla gazów, zmniejszenia tempa ubytku masy oraz tendencji do samogaśnięcia [44, 54, 149, 163],
- biobójcze lub biostatyczne – np. w przypadku nanokompozytów zawierających nanosrebro lub TiO_2 o właściwościach fotokatalitycznych [277],
- przetwórcze – niskie napełnienie powoduje, że parametry przetwórcze podlegają nieznacznym zmianom i zazwyczaj nie jest potrzebna zmiana wyposażenia technologicznego [157, 233],
- ułatwiony recykling – ze względu na niewielką ilość napełniacza w porównaniu z tradycyjnymi kompozytami [49, 229].

Na podstawie bogatej literatury przedmiotu oraz własnych doświadczeń poniżej omówiono podstawowe mechanizmy wzmocnienia właściwości mechanicznych, barierowych, cieplnych i dielektrycznych w nanokompozytach polimerowych.

Jak już wspomniano, nanokompozyty polimerowe wykazują znacznie lepsze **właściwości mechaniczne** niż tradycyjne polimery lub kompozyty [5, 23, 30, 32, 35, 48, 50, 60, 61, 65, 67, 68, 71, 77, 82, 83, 87, 93, 94, 109, 132, 144, 154, 158, 205, 206, 231, 247, 253, 258, 281, 303, 308, 310]. Na właściwości mechaniczne nanokompozytów polimerowych wpływa rozmiar i ilość nanonapełniacza oraz interfaça, ponieważ wytrzymałość zależy od skutecznego przenoszenia naprężeń między nanonapełniaczem a matrycą [48]. Pęknięcie może następować z uszkodzeniem samej matrycy lub wiązania matryca-napełniacz, natomiast rzadko z uszkodzeniem napełniacza.

Różne modele teoretyczne i fenomenologiczne dotyczące mechanizmu wzmocnienia właściwości mechanicznych są prezentowane w wielu publikacjach [7, 23, 30, 48, 94, 95, 144, 258, 281]. S. Fu [48] na podstawie literatury przedstawił przegląd różnych modeli mających na celu przewidywanie właściwości mechanicznych nanokompozytów w oparciu o znane mechanizmy rozwoju pęknięć w kompozytach.

Rozpatrując wzmocnienie mechaniczne w nanokompozytach, zawierających niewielką ilość nanonapełniaczy, można uwzględnić następujące mechanizmy [7]:

1. Konwencjonalny wpływ fazy sztywnej (nanonapełniaczy) w fazie miękkiej (w polimerze). Istnieją mikromechaniczne modele opisujące wzmocnienie kompozytów, które można zastosować również dla nanokompozytów. W przypadku polimerów w stanie szklistym, zawierających sztywne cząstki 1D, 2D lub 3D, mogą to być mo-

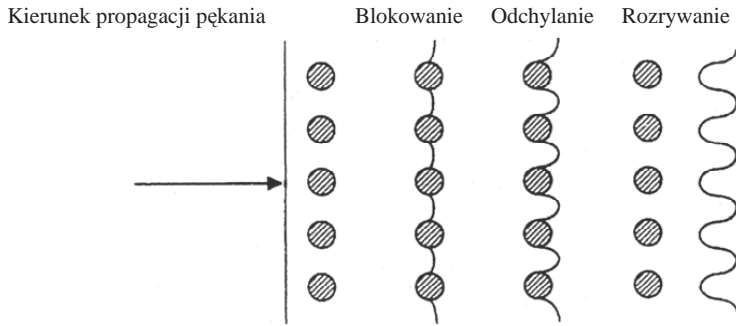
- dele uproszczone. Nie można pominąć tego mechanizmu dla nanocząstek o bardzo dużym współczynniku kształtu, takich jak glinokrzemiany warstwowe, włókna, nanorurki;
2. Tworzenie obszarów o obniżonej ruchliwości w matrycy polimerowej. Lepkosprężyste zachowanie, np. polimerów zawierających nanokrzemionkę, wskazuje na obecność unieruchomionej warstwy polimeru przy powierzchni nanocząstki, zwykle o grubości 0,5 – 2 nm. Dodatkowo występuje warstwa unieruchomiona częściowo, o grubości 2,5 – 9 nm. Zjawisko to występuje w polimerach w stanie ciekłym (plastycznym) i wysokoplastycznym, a w mniejszym stopniu w stanie szklistym. W badaniach termodynamicznych zaobserwowano dodatkowy pik powyżej temperatury zeszklenia polimeru związany z częściowo unieruchomioną fazą. Stwierdzono, że efekt wzmocnienia powodowany jest obecnością całkowicie lub częściowo unieruchomionej fazy. Zawartość unieruchomionej fazy w polimerze zależy od ilości i rozmiaru nanocząstek oraz stopnia ich deaglomeracji i zdyspergowania [7, 144];
 3. Wzmocnienie w skali nanometrycznej może powodować wzrost entropii układu (splątanie łańcuchów polimeru), a silne oddziaływanie nanocząstka-polimer powoduje wydłużenie łańcucha polimeru oraz wzrost usieciowania [7].

Mechanizm wzmocnienia mechanicznego nanokompozytu może więc obejmować wpływ współczynnika kształtu i sztywności nanocząstek, tworzenie unieruchomionej warstwy, co prowadzi do znaczących zmian fizycznych i chemicznych nanokompozytu. Natomiast silne molekularne oddziaływanie między matrycą może powodować zwiększenie masy molowej matrycy (nanocząstka może działać jako przedłużacz łańcucha) oraz dodatkowe usieciowanie [7].

W przypadku nanokompozytów zawierających sztywne nanocząstki (konwencjonalny wpływ fazy sztywnej) wielu autorów przyjmuje mechanizm wzmocnienia mechanicznego nanokompozytów zwany „crack-pinning”, (termin zapożyczony z metalurgii) (rys. 3.5.). Jest on związany z blokowaniem i mostkowaniem pęknięcia przez sztywne nanocząstki oraz odchyleniem pęknięcia wskutek omijania nanocząstek. Naprężenia powodują powstawanie charakterystycznych szczelin przy nanocząstkach. Pokonanie dłuższej drogi pęknięcia, wzdłuż nanocząstek, wymaga dostarczenia większej energii i przez to zwiększa się odporność materiału na pęknięcie. Cząstki nanonapełniacza spełniają tu rolę mostków łączących strukturę i przeciwdziałają się rozszerzaniu pęknięć (rys. 3.6.) [48, 144, 253]. Rozprzestrzeniające się mikropęknięcia tworzą tzw. „ścieżkę żółwia”, są więc skutecznie odchylane przez nanonapełniacze [281]. Nasuwa się tu analogia z występującym w nanokompozytach efektem barierowym dla cieczy i gazów, czy też z efektem rozpraszania wyładowań niezupełnych na cząstkach nanonapełniacza.

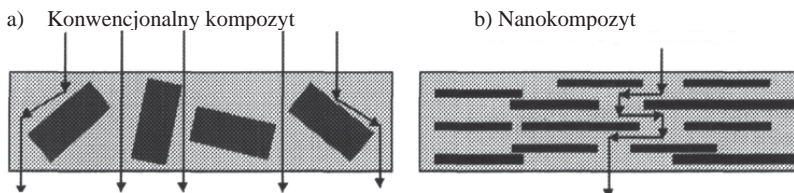
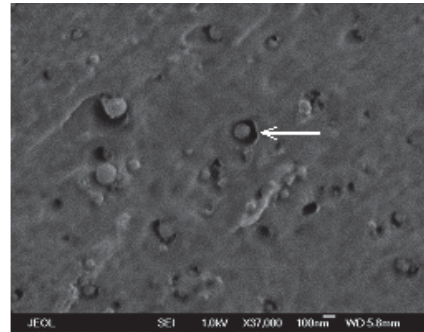
W celu wyjaśnienia poprawy właściwości mechanicznych w nanokompozytach stosowany jest też analityczny model powstawania szczeliny wokół nanocząstki. Stosując ten model dla nanokompozytów epoksydowych uzyskano dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi [144].

Wzmocnienie **właściwości barierowych** w nanokompozytach polimerowych analizowane jest głównie dla nanocząstek 2D, ale występuje również przy nanocząstkach 1D i 3D [84, 100, 192, 270]. Zmniejszenie przenikalności przez nanokompozyt cząstek gazu i cieczy przy zastosowaniu nanonapełniaczy 2D, takich jak mika czy MMT, można przypisać dwóm zjawiskom – po pierwsze wtrącenie nieorganicznej fazy powoduje modyfikację elastyczności łańcucha polimeru i jego ułożenia, a jednocześnie nieprzepuszczalna nieorganiczna faza stanowi fizyczną barierę dla dyfundujących molekuł,



Rys. 3.5. Schemat mechanizmu crack-pinning przy zaznaczonym strzałką kierunku propagacji pęknięcia [144]

Rys. 3.6. Zdjęcie SEM pokazujące narost szczelin przy nanocząstkach pojawiający się przy odkształcaniu polimetakrylanu metylu (PMMA) zawierającego nanoproszek tlenku glinu [126]



Rys. 3.7. Porównanie drogi dyfuzji cząsteczek gazu lub cieczy w polimerze w przypadku a) konwencjonalnego kompozytu oraz b) nanokompozytu (tzw. „ścieżka żółwia” lub „efekt labiryntu”) [17]

które są zmuszone do przejścia dłuższą drogą (tzw. „efekt labiryntu” lub „efekt ścieżki żółwia”) przez polimer (rys. 3.7). Gołębiewski [55, 57] podkreśla też, że możliwy jest wpływ zwiększenia stopnia krystaliczności powodowanego nukleującym działaniem nanonapełniacza.

Minelli [192] do analizy transportu masy przez kompozyt, ze względu na problemy z dokładnym określeniem rozmiaru nanocząstek napełniacza oraz ich rozkładu, zastosował analizę numeryczną procesu dyfuzji, uzyskując dobrą zgodność z eksperymentem.

L. Sun [270] rozpatruje różne modele, zakładając równomierny lub przypadkowy rozkład nanocząstek zorientowanych oraz eksfoliowanych. Badane nanokompozyty epoksydowe, zawierające montmorylonit (MMT) o różnym stopniu eksfoliacji i o różnym współczynniku kształtu, potwierdziły znaczny wpływ obu tych czynników na właściwości barierowe. Stwierdzono korelację z modelami półempirycznymi i fizycznymi.

J. M. Herrera-Alonso [100], badając przenikalność gazu w nanokompozycie poliuretan-MMT, stwierdził znaczny wpływ sposobu przygotowania nanokompozytu na właściwości barierowe. Dokonana analiza przenikalności za pomocą modeli barierowych, zakładających doskonale przypadkowy rozkład, w tym wypadku nie wykazała dobrego dopasowania z eksperymentem, a obliczone współczynniki kształtu były zbyt małe.

Nanokompozyty wykazują zmienione w stosunku do nienapełnionych polimerów **właściwości cieplne**. Dla wielu nanokompozytów stwierdza się wzrost temperatury krystalizacji i topnienia, spadek współczynnika rozszerzalności cieplnej, niezmienną lub wyższą temperaturę początku degradacji, zwiększoną stabilność cieplną, przewodność cieplną i ciepłoodporność, wyższą temperaturę ugięcia pod obciążeniem HDT (Heat Distortion Temperature), zmniejszoną palność [28, 35, 55, 149, 153, 154, 159, 167, 168, 271, 274]. Natomiast temperatura zeszklenia T_g zmienia się bardzo różnie, często maleje, lub nie zmienia się [144]. Obniżenie temperatury zeszklenia może być związane ze zwiększeniem wolnej przestrzeni wokół nanocząstki (obszaru o zwiększonej ruchliwości) [89, 134, 253, 271]. Natomiast za wzrost tej temperatury może odpowiadać powstawanie dodatkowych wiązań [25, 39, 259, 263, 303, 308]. Na poprawę stabilności cieplnej mogą mieć wpływ termoizolacyjne właściwości nanonapełniaczy [154]. Podczas starzenia cieplnego barierowe właściwości nanokompozytu mogą działać w obu kierunkach – utrudnić dostarczanie tlenu z zewnątrz w głąb materiału, jak również utrudnić wydostawanie się wydzielanych gazowych produktów degradacji na zewnątrz. Możliwa jest adsorpcja lotnych polarnych produktów degradacji utleniającej [149]. Mechanizm poprawy ciepłoodporności nie jest jeszcze w pełni poznany. Może być on związany z ograniczeniem ruchliwości łańcucha polimeru [227]. A. Leszczyńska [168] przyjmuje, że w nanokompozytach z montmorylonitem (MMT) obecność warstw MMT działa jak bariera dla transportu ciepła i masy i powoduje najpierw przypadkowy rozpad łańcucha polimeru wskutek warunków przegrzania w fazie skondensowanej. Następnie związki chemiczne uwięzione wskutek barierowych właściwości MMT mają możliwość dalszych międzycząsteczkowych reakcji, takich jak np. rekombinacja rodnikowa. Prowadzą one do powstawania związków złożonych i ułatwiają proces powstawania zwęglenia. Na podstawie obserwacji sposobów degradacji polimerów stwierdzono, że efekt labiryntu w zdyspergowanym MMT jest odpowiedzialny za ograniczoną dyfuzję tlenu do matrycy polimeru, powodując warunki zbliżone do pirolizy wewnątrz nanokompozytu. W nanokompozycie na właściwości cieplne korzystny wpływ może mieć poprawa adhezji międzyfazowej, natomiast negatywny wpływ może mieć katalityczny efekt nanonapełniacza oraz absorpcja zanieczyszczeń na powierzchni napełniacza [168]. K. Chrissafis [28] analizuje mechanizm degradacji cieplnej z uwzględnieniem kinetyki degradacji cieplej nanokompozytu na bazie polietylenu o dużej gęstości HDPE (High-density polyethylene) z nanokrzemionką płomieniową. Stwierdza, że degradację HDPE powodują dwa różne mechanizmy – pierwszy, związany z małym ubytkiem masy jest reakcją n-tego rzędu, a drugi, związany z głównym ubytkiem masy jest reakcją autokatalityczną n-tego rzędu (czyli pod wpływem jednego z produktów tej reakcji szybkość

reakcji chemicznej wzrasta). Dodatek nanokrzemionki poprawia stabilność cieplną. Degradacja cieplna przebiega podobnie jak w przypadku nienapełnionego HDPE, ale oba mechanizmy wykazują wyższą energię aktywacji, a wpływ nanokrzemionki jest silniejszy w przypadku pierwszego mechanizmu [28].

Nanokompozyty wykazują zmniejszoną palność [54, 163, 227]. J. W. Gilman [54] stwierdził, że maksymalna ilość wydzielonego ciepła w różnych nanokompozytach zawierających MMT jest od 50% do 75% mniejsza niż dla polimeru bez nanonapełniacza. Mechanizm działania tłumiącego palenie nanokompozytów może polegać na powstawaniu na powierzchni płytek MMT zwęglonej warstwy polimeru, która stanowi barierę zmniejszającą szybkość ubytku masy rozkładającego się tworzywa. W wyniku spalania tworzywa na powierzchni palącego się nanokompozytu tworzy się warstewka zwęglenia, która odcina dostęp tlenu do matrycy i powoduje zatrzymywanie rozprzeszczenia się płomienia (samogaśnięcie), dzięki czemu ilość wydzielonej energii i ubytek masy są mniejsze. Zmniejszeniu ulega także ilość wydzielającego się dymu w czasie palenia się nanokompozytów [227]. Nanokompozyty mogą więc zastąpić tworzywa z powszechnie stosowanymi antypirenami halogenowanymi lub z wodorotlenkiem glinu, magnezu czy antymonu. Tym bardziej, że stosowane być one muszą w znacznych ilościach, co pogarsza mechaniczne właściwości polimeru i negatywnie oddziałuje na środowisko.

Ostatnie badania prezentują wiele różnych nanokompozytów o doskonałych **właściwościach elektrycznych**, tzw. nanodielektryków o obiecującej przyszłości [3, 4, 9, 18, 22, 26, 29, 43, 51, **87, 67, 77, 86, 83, 82**, 88, 89, 97, 98, 99, 101, 130, 133, 137, 138, 139, 148, 155, 164, 170, 171, 173, 174, 177, 179, 185, 187, 197, 198, 199, 200, 201, 203, **204., 206**, 232, 235, 236, 246, 247, 249, 250, 251, 252, 256, 258, 261, 265, 273, 274, 275, 279, 280, 283, 299, 300, 303, 305, 306, 309, 311].

Ideę zastosowania nanokompozytów polimerowych na izolację elektryczną (tzw. nanodielektryków) przedstawił T. J. Lewis już w 1994 r. [169], jednak ich rozwój następował stosunkowo wolno. Pierwsze eksperymenty wykazały wzrost trwałości w polu elektrycznym oraz spadek przenikalności elektrycznej polimeru bazowego, a także inne unikalne właściwości nanokompozytów. Podczas gdy wyzwaniem końca XIX wieku było zrozumienie mechanizmu przewodzenia i polaryzacji w dielektrykach, to obecnie wyzwaniem jest wyjaśnienie zjawisk zachodzących w nanodielektrykach.

Mechanizm przebicia izolacji stałej jest bardzo złożony i do tej pory nie jest całkowicie wyjaśniony. Wiadomo, że degradacja materiału powodowana przez podwyższoną temperaturę, pole elektryczne, zanieczyszczenia lub defekty prowadzi do uszkodzenia. Istotne jest więc wytwarzanie materiałów wolnych od defektów lub odpornych na defekty. Zdaniem E. Tuncera [283] nanocząstki w nanodielektryku mogą ułatwiać tworzenie w materiale obszarów odpornych na defekty.

Aktualnie stan wiedzy dotyczący zjawisk zachodzących w nanodielektrykach jest jeszcze daleki od zadowalającego. Niewątpliwie potrzebne jest wyjaśnienie roli interfazy, oddziaływania między matrycą a nanocząstkami, między sąsiednimi nanocząstkami oraz mechanizmu transportu ładunku. Ciągłe odkrywane są niezwykle zachowania i właściwości nanokompozytów. Potrzebne są modele nanodielektryków, opisujące modyfikacje fizyczno-chemiczne powodowane przez nanonapełniacze, a także zachowanie się dipoli w interfazie [18, 103].

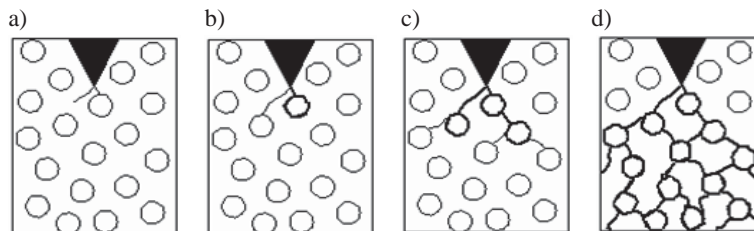
Stwierdzono, że **materiały elektroizolacyjne** oparte o nanokompozyty polimerowe, wykazują dłuższy czas życia do przebicia elektrycznego niż w wypadku polimerów bazowych lub mikrokompozytów. Dzieje się tak w wyniku zmniejszonego starzenia

elektrycznego i wyższej ciepłoodporności izolacji nanokompozytowej. Cecha ta umożliwi zmniejszenie grubości izolacji [4, 29, 99, 131, 133, 138, 170, 171, 177, 197, 198, 202, 203, 261, 265, 283]. Zaobserwowano również pewien wzrost napięcia przebicia, wyraźną poprawę odporności na drzewienie elektryczne [18, 137, 138, 236, 257, 268] i wyładowania niezupełne [9, 18, 26, 40, 41, **60, 61, 64, 67, 68, 70, 72, 73, 75, 82, 86, 87**, 89, 98, 139, 170, 171, 179, **204, 206**, 309]. Lepsze właściwości dielektryczne mogą mieć związek ze znacznie mniejszym ładunkiem przestrzennym występującym w nanokompozytach (w szczególności pochodzącym od polaryzacji Maxwella-Wagnera) [22, 97, 99, 187, 201, 299]. Ładunek ten znacznie szybciej zanika niż w tradycyjnych kompozytach i ma inny rozkład [198]. Obecność mniejszego ładunku przestrzennego w nanokompozytach potwierdzają badania elektroluminescencji [**186, 203**].

Z kolei nanokompozyty z cząstkami przewodzącymi mogą mieć właściwości antystatyczne, półprzewodzące i przewodzące (np. dla nanorurek węglowych próg perkolacji stwierdzono już przy ich zawartości 0,02 – 0,05% wt.) [43, **58, 80**, 174, 185, 247, 256, 279].

Możliwa jest kontrola przenikalności elektrycznej, to jest uzyskiwanie materiałów o niskiej przenikalności elektrycznej ϵ – mogą to być materiały nanoporowate [4, 18, 88], jak również materiałów o wysokiej przenikalności ϵ [4, 173, 283]. J. K. Nelson stwierdził, że nawet po wprowadzeniu nanonapełniacza o wysokiej przenikalności elektrycznej, można uzyskać wypadkowe obniżenie przenikalności elektrycznej nanokompozytu [198]. Z kolei bardzo duże wartości ϵ otrzymano np. dodając nanorurki węglowe [173], jak również nanoproszki materiałów ferroelektrycznych oraz tytanianu baru lub włókna polianiliny przewodzącej [283]. W nanokompozytach z określonymi nanonapełniaczami (np. przewodzącymi) można uzyskać dużą przenikalność elektryczną ϵ , porównywalną z przenikalnością uzyskiwaną dla ceramiki, przy zachowaniu właściwości przetwórczych i elastyczności charakterystycznej dla polimerów [4, 33, 165, 172, 173, 242]. Istnieje też możliwość kontroli współczynnika temperaturowego pojemności [165].

Poprawa właściwości dielektrycznych w nanokompozytach ma związek z występującą w nich dużą interfazą, której udział objętościowy rośnie przy zmniejszaniu cząstek nanonapełniacza. Na poprawę wytrzymałości elektrycznej i zmniejszenie erozji ma wpływ transport ładunku i mniejszy ładunek przestrzenny [147]. W niektórych badaniach stwierdzono w nanokompozycie obecność przy katodzie ładunku homopolarnego, podczas gdy w kompozycie występuje ładunek heteropolarny [198]. Odporność na działanie pola elektrycznego, wyładowań niezupełnych, prądów pełnych i drzewienia elektrycznego może mieć związek ze zmniejszoną erozją i większą jednorodnością nanokompozytów (mniejszą ilością „słabych miejsc”) [164]. Wielu autorów przyjmuje model barierowego oddziaływania odpornych na wyładowania elektryczne nanocząstek, rozpraszającego wyładowanie i utrudniającego przebicie. Wyładowanie, natrafiając na cząstki nanonapełniacza, odchyła się i propaguje przez interfazę, a następnie zatrzymuje się i odchyła na kolejnych nanocząstkach. W ten sposób drzewienie elektryczne staje się bardziej rozgałęzione (rys. 3.8), więc odporność materiału wzrasta [268]. Szybkość rozwoju drzewienia zależy od rodzaju wiązania nanocząstka – polimer. Najwyższą odporność uzyskuje się przy kowalentnych lub wodorowych wiązaniach między nanocząstką a polimerem, a najniższą przy wiązaniach van der Waalsa [171]. W ten sposób propagacja drzewienia może być związana pośrednio z wytrzymałością interfezy na ścinanie.



Rys. 3.8. Model fizyczny procesu rozwoju drzewienia elektrycznego w nanokompozycie polimerowym [268]

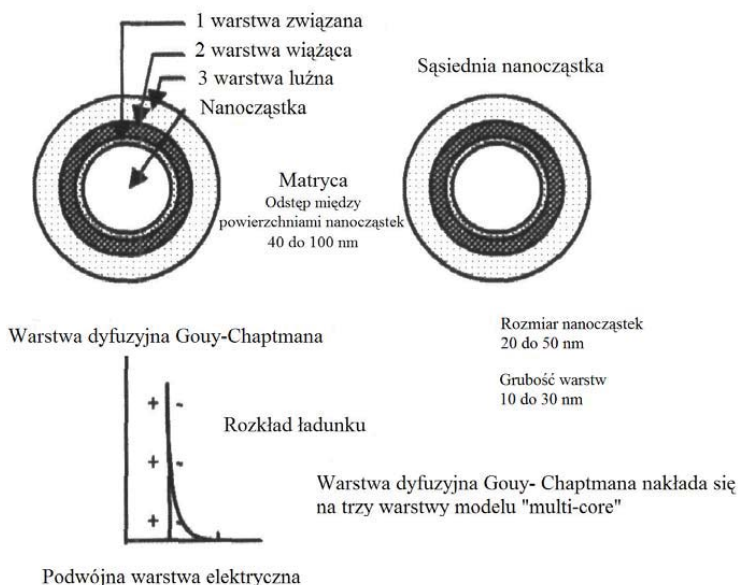
Istnieje kilka hipotez dotyczących mechanizmu prowadzącego do uzyskania użytecznych właściwości nanodielektryków polimerowych [265]. Wszystkie one podkreślają krytyczną rolę interfejsu. W termoplastach interfejs może wykazywać zmiany w krystaliczności, ruchliwości, konformacji łańcucha, masy cząsteczkowej i gęstości splątania łańcucha. W polimerach amorficznych stwierdzono, że ruchliwość łańcucha rośnie, kiedy oddziaływania nanocząstka-polimer są przyciągające, a obniża się jeśli oddziaływania są odpychające. Rozmiar obszaru interfejsu jest w takim przypadku w przybliżeniu równy promieniowi obrotu łańcucha polimeru (10-20 nm). Wewnątrz tego obszaru są regiony mocniej i słabiej związane i oczywiste jest, że następują ciągłe zmiany struktury i ruchliwości. W przypadku polimerów usieciowanych występuje dodatkowo zmiana gęstości usieciowania, związana z migracją nanocząstki napelnicza do lub z interfejsu. Istnieje również wiele bezpośrednich dowodów eksperymentalnych, pokazujących pewne zmiany wolnej przestrzeni w obszarze interfejsu [265]. Na opisany wyżej gradient struktury i ruchliwości nakłada się obszar naładowany elektrycznie (warstwa podwójna Helmholtza i warstwa dyfuzyjna Sterna). Bazując na takim obrazie interfejsu, J. K. Nelson przedstawił hipotezę dotyczącą wpływu interfejsu na właściwości dielektryczne. Według tego autora w nanodielektrykach [198]:

- nanocząstki powodują zmiany w strukturze polimeru (wolnej przestrzeni, ruchliwości itp.) oraz zmiany rozkładu ładunku lokalnego,
- dominuje interfejs,
- ze względu na zmiany lokalnej struktury, gęstość i głębokość pułapek ulega zmianie, co powoduje zmniejszenie ruchliwości i energii ładunków,
- ładunki są częściej pułapkowane, są więc przyspieszane na krótszych odcinkach i mają mniejszą energię; powoduje to mniejszą degradację materiału i zwiększenie jego czasu życia,
- homoladunek powstały wskutek pułapkowania i rozpraszania powoduje osłabienie pola elektrycznego i zwiększa napięcie potrzebne do wstrzykiwania ładunku; wpływa to na wzrost wytrzymałości elektrycznej, która zależy od szybkości podnoszenia napięcia,
- duża powierzchnia interfejsu umożliwia większe rozpraszanie; w badaniach napięciem impulsowym jest to podstawowy mechanizm wzrostu wytrzymałości elektrycznej nanokompozytów, ponieważ przy krótkim czasie impulsu nie może zostać zgromadzony znaczny homoladunek,
- warstwa dyfuzyjna ładunku swobodnego zwiększa lokalną przewodność, co powoduje zmniejszenie akumulacji ładunku; nie wpływa to na przewodność całkowitą materiału, pod warunkiem nieprzekroczenia progu perkolacji,

- niektóre z tych mechanizmów mogą występować również w mikrokompozytach; są one jednak przesłonięte przez defekty wprowadzane przez mikronapelniacze, które powodują wzmocnienie pola elektrycznego (mikrokompozyty wykazują polaryzację Maxwella-Wagnera, która generalnie w nanokompozytach nie występuje).

W bazującym na hipotezie J. K. Nelsona modelu wielowarstwowym („multi-core”), zaproponowanym dla dielektryków przez Tanakę [273, 274, 275], warstwa międzyfazowa (interfaza) o grubości kilkudziesięciu nanometrów składa się z trzech stref (rys. 3.8):

1. Warstwy związanej – jest to warstwa ściśle połączona z matrycą oraz z nanocząstką napelniacza przez środek sprzegający, taki jak np. silany,
2. Warstwy wiążącej – obszar międzyfazowy zawierający łańcuchy polimeru silnie związane lub oddziałujące z pierwszą warstwą i powierzchnią nanocząstki nieorganicznej (w niektórych przypadkach może odpowiadać warstwie stechiometrycznie usieciowanej); podaje się, że ma ona grubość od 2 nm do 9 nm,
3. Warstwy „luźnej”, słabo związanej i oddziałującej z warstwą drugą; może mieć ona inną konformację łańcuchów, inną ruchliwość łańcuchów, lub nawet inną wolną przestrzeń czy krystaliczność niż matryca (może odpowiadać warstwie słabiej stechiometrycznie usieciowanej).



Rys. 3.9. Model “multi-core” dla nanokompozytów polimerowych [274]

Dodatkowo na wszystkie trzy warstwy interfazy nakłada się podwójna elektryczna warstwa dyfuzyjna Gouy-Chapmana, o grubości od kilkudziesięciu do 100 nm. W podwójnej warstwie elektrycznej pierwsza warstwa ładunku powierzchniowego powstaje wskutek oddziaływania chemicznego z ośrodkiem. Warstwa druga zawiera swobodne jony o przeciwnym znaku (warstwa dyfuzyjna). Miedzy sąsiednimi cząstkami może się

pojawić oddziaływanie dalekiego zasięgu, ponieważ posiadają one własny moment dipolowy, a wielkość odstepu między nimi jest rzędu wielkości średnicy nanocząstki. Na przykład odstęp między powierzchniami nanocząstek przy 5% wt. zawartości nanocząstek o średnicy 40 nm wynosi 70 nm [273, 274, 275].

Korzystając z modelu multi-core można wyjaśniać zmianę różnych właściwości polimeru wskutek wprowadzenia nanonapełniacza. Szerokości poszczególnych stref i oddziaływania pomiędzy nimi mogą być różne dla różnych nanokompozytów, w zależności od rodzaju matrycy, rodzaju i wielkości nanonapełniacza, jego ilości oraz ewentualnej modyfikacji powierzchniowej. W praktyce stwierdzono, że niektóre właściwości, np. przenikalność elektryczna, współczynnik strat dielektrycznych $\tan\delta$, wytrzymałość elektryczna, przewodność elektryczna mogą dla jednego nanokompozytu rosnać, a dla innego maleć. Na podstawie modelu Tanaki można wyjaśniać zjawiska „post factum”, tzn. mając wynik eksperymentu można go dopasować do teorii. Jednak dotychczasowy stan wiedzy nie pozwala przewidzieć, jakie właściwości będzie miał konkretny nanokompozyt, bo wpływa na to bardzo wiele czynników.

W tabeli 3.1 przedstawiono wpływ poszczególnych warstw modelu „Multi-core” na właściwości elektryczne nanokompozytu wg T. Tanaki [275].

TABELA 3.1

Wpływ poszczególnych warstw modelu „multi-core” na właściwości elektryczne nanokompozytu [275]

Właściwość	Zmiana właściwości	Wpływ poszczególnych warstw ^{*)}
Przenikalność elektryczna	maleje	1 i 2, 3 (mniejsza gęstość)
Współczynnik strat dielektrycznych	maleje	1 i 2, 3 (utrudnienie ruchu)
Przewodnictwo przy niskim natężeniu pola	wzrasta maleje	3 (jony, ruchliwość) 4 (perkolacja)
Przewodnictwo przy wysokim natężeniu pola	pole i prąd progowy: maleje	3 (płytkie pułapki, większa ruchliwość) 4 (perkolacja), 2 (mały wpływ)
Ładunek przestrzenny przy wysokim natężeniu pola	pole i prąd progowy: maleje	3 (płytkie pułapki, wyższa ruchliwość) 4 (perkolacja), 2 (mały wpływ)
Prądy termostymulowanej depolaryzacji TSD	maksyma prądów przesuwają się w kierunku wyższych temperatur	2 i 3 (głębokie pułapki)
Wytrzymałość elektryczna	wzrasta	2 i 3 (rozpraszanie) 4 (mały wpływ)
Trwałość przy drzewieniu elektrycznym	wzrasta	3 (wzrost), 4 (inicjacja) 2 (utrudnienie propagacji)
Odporność na wyładowania niezupełne	wzrasta	3 i 4 (duży wpływ) 2 (mały wpływ)
Odporność drzewienie elektryczne	wzrasta	3 i 4 (duży wpływ), 2 (mały wpływ)
Wolna przestrzeń	wzrasta	3 (mniejsza gęstość)
Pułapki	wzrasta	3 (duży wpływ), 2 (mały wpływ)
Wylapywacze jonowe	wzrasta	3 (źródło jonów)
Przewodnictwo cieplne	wzrasta	1 i 4 (duży wpływ), 2 i 3 (mały wpływ)
Temperatura zeszklenia	wzrasta	3 i 4 (duży wpływ), 2 (mały wpływ)

^{*)} Liczby 1, 2, 3 oznaczają odpowiednio 1, 2 i 3 warstwę modelu multi-core, natomiast liczba 4 oznacza wspólne oddziaływanie kilku warstw.

Y. Cao i in. [18] rozpatrując przyszłość nanodielektryków w energetyce przewiduje, że:

1. Opracowane będą w krótkim czasie (lub są już opracowane) nanodielektryki o udoskonalonych właściwościach dielektrycznych, mechanicznych i cieplnych, które znajdą wiele zastosowań, np. w izolacji przewodów emaliowanych, kablach, materiałach sterujących rozkładem pola, ekranach elektromagnetycznych. Nanokompozyty z nanocząstkami o właściwościach nieliniowych (takimi, jak TiO_2 , ZnO , BaTiO_3 , SiC), których właściwości zależą od natężenia pola elektrycznego, mogą być stosowane jako materiały sterujące rozkładem pola oraz rozpraszające ładunek przestrzenny. Nanokompozyty z nanocząstkami przewodzącymi (np. z nanorurkami węglowymi) mogą być stosowane również do sterowania rozkładem pola elektrycznego;
2. Rozwój odpowiednich materiałów i metod wytwarzania powinien przyczynić się do powstania nanokompozytów o unikalnych właściwościach, bazujących na mineralnych lub syntetycznych nanonapełniaczach anizotropowych, w szczególności 1D (MMT, mika) i 2D (nanowłókna szklane, nanorurki węglowe) do zastosowań takich jak: odporna na WNZ izolacja maszyn elektrycznych (zwłaszcza izolacja żłobkowa), materiały anizotropowo przewodzące ciepło, materiały sterujące rozkładem pola elektrycznego, materiały antystatyczne oraz izolacja kabli;
3. W perspektywie, po wyjaśnieniu zjawisk zachodzących w nanoskali, możliwe stanie się tworzenie nanostruktur i urządzeń o wielu nowych właściwościach i szerokich zastosowaniach w dziedzinie magazynowania energii, elektrooptyki, elektrostrykcji oraz izolacji elektrycznej. Znajdą one zastosowanie w superkondensatorach, ogniwach paliwowych, a także jako materiały elektrostrykcyjne, elektrooptyczne, czujniki dielektryczne mikrosystemów oraz dielektryczne materiały inteligentne.

Zastosowane w maszynach elektrycznych nanodielektryki umożliwiają pracę przy wysokich natężeniach pola elektrycznego. Wykazują poprawę: odporności na WNZ, współczynnika rozszerzalności cieplnej, odporności mechanicznej i przewodności cieplnej (bez obniżenia właściwości dielektrycznych).

Aktualnie zdecydowana większość komercyjnych zastosowań nanokompozytów polimerowych dotyczy układów opartych na napełniaczach typu 1D (glinokrzemianach warstwowych) oraz – w znacznie mniejszym zakresie na nanorurkach węglowych [4, 44, 230]. W 2008 roku w Zakładach Górniczo-Metalowych w Zębcu, uruchomiono produkcję krajowego montmorylonitu modyfikowanego solami amoniowymi, wykorzystując technologię opracowaną przez polskich naukowców. Firma Polimarky z Rzeszowa stosuje te napełniacze jako środki zmniejszające palność i poprawiające estetykę kompozytów poliamidowych z włóknem szklanym [44].

Obecnie zakres zastosowań nanokompozytów polimerowych jest w pewnym stopniu ograniczony ich ceną. Najczęściej spotykane zastosowania nanokompozytów polimerowych to [44, 49, 57, 124, 146, 176, 230, 262, 283]:

1. Opakowania – gdzie wykorzystuje się właściwości barierowe nanokompozytów, co umożliwia zwiększenie trwałości żywności i leków. Przykładem mogą tu być poliamidy zmodyfikowane montmorylonitem, które są stosowane w produkcji takich materiałów wielowarstwowych, jak butelki z PET przeznaczone do przechowywania napojów alkoholowych, termoformowalne opakowania produktów mięsnych i serów lub elastyczne folie na żywność. Natomiast wprowadzenie nanocząstek

- montmorylonitu (2 – 5%) do polietylenu wysokiej gęstości umożliwia produkcję pojemników na toluen i inne ciekłe węglowodory. Należy tutaj wspomnieć, że w Europie na opakowania zużywa się aż 37% wyprodukowanych tworzyw.
2. Przemysł motoryzacyjny (np. Toyota, Maserami, General Motors, Honda, Mercedes) - gdzie nanokompozyty zastępują tradycyjne kompozyty zawierające talk lub włókna szklane w produkcji pokryw silników i innych części karoserii. Stosowane są również do produkcji osłon paska zębatego napędu rozrządu, pokryw zaworów, obudowy lusterek, zderzaków, tablic rozdzielczych, paneli nadwozia i wnętrza samochodu, opon, jak również antystatycznych elementów kompozytowych z udziałem nanorurek węglowych. Właściwości barierowe nanokompozytów wykorzystuje się w układach i zbiornikach paliwowych. Stosuje się również odporne na ścieranie i na zarysowania nanokompozytowe lakiery samochodowe, a także lakiery półprzewodzące.
 3. Lotnictwo i technika kosmiczna – układy paliwowe, elementy wyposażenia wewnętrznego, osłony skrytek bagażowych i elementy mebli. W najbliższej przyszłości przewiduje się szerokie zastosowanie nanokompozytów, zwłaszcza zawierających nanorurki węglowe [30, 255]. Ponadto w lotnictwie wprowadzane są również napędy przekształtnikowe, co wymaga stosowania udoskonalonych materiałów izolacyjnych w maszynach elektrycznych, w tym nanokompozytów.
 4. Sport (np. rakiety, kije hokejowe, piłki).
 5. Medycyna – wypełnienia stomatologiczne, implanty, materiały biobójcze lub bakteriostatyczne zawierające nanosrebro lub dwutlenek tytanu.
 6. Technologie wojskowe i kosmiczne (np. lekkie, wytrzymałe, uniepalnione materiały).
 7. Przemysł elektrotechniczny – gdzie nanokompozyty polimerowe są stosowane na:
 - materiały kondensatorowe, elastyczne, łatwo przetwarzalne o dużej przenikalności elektrycznej [4, 33, 165, 172, 173, 242],
 - materiały o niskiej przenikalności elektrycznej, zwłaszcza dla elektroniki [4, 18, 88],
 - tworzywa półprzewodzące i przewodzące [185, 256, 262, 279],
 - uniepalnione kable [44],
 - ogniwa fotowoltaiczne [141],
 - ekrany elektromagnetyczne [174, 242],
 - materiały elektroizolacyjne [3, 4, 22, 26, 29, 43, 45, 88, 101, 130, 133, 137, 138, 148, 155, 158, 170, 171, 179, 181, 187, 198, 199, 232, 236, 244, 247, 257, 258, 261, 265, 268, 271, 279, 280, 288, 299, 300, 302, 303, 305] - w tym przewody emaliowane [9, 27, 38, **61, 63, 72**, 96, 97, 98, 127, 139, 152, 175, 224, 295, 306] oraz elektroizolacyjne lakiery nasycające [**59, 60, 61, 65, 67, 68, 71, 77, 80, 81, 82, 83, 84, 86, 87, 204, 205, 206**, 290].

Należy podkreślić, że jednym z pierwszych zastosowań nanokompozytów polimerowych w przemyśle elektrotechnicznym były nanokompozytowe lakiery na przewody emaliowane.

W rozdziale 4 przedstawiono nanokompozytowe lakiery na przewody emaliowane NLPE, w porównaniu z lakierami konwencjonalnymi.

4. LAKIERY NA PRZEWODY EMALIOWANE KONWENCJONALNE I NANOKOMPOZYTOWE (NLPE)

Jak pokazano w poprzednim rozdziale, można wytworzyć nanokompozyty polimerowe o zwiększonej odporności na wyładowania niezupełne oraz wyższej ciepłoodporności do stosowania na izolację maszyn elektrycznych. Jednym z bardziej znanych obecnie komercyjnych zastosowań nanokompozytów na izolację jest nanokompozytowa izolacja przewodów nawojowych emaliowanych o zwiększonej odporności na narażenia pochodzące od przekształtników PWM [9, 27, 38, 96, 117, 127, 140, 142, 152, 175, 224, 297, 298, 306].

Przedstawione w rozdziale 2 dodatkowe narażenia, występujące w silnikach indukcyjnych zasilanych z przekształtników PWM, w porównaniu z silnikami zasilanymi bezpośrednio z sieci, to przede wszystkim przepięcia, które mogą spowodować wyładowania niezupełne, a także wyższa temperatura pracy. Odporność izolacji międzyzwojowej na te narażenia można więc poprawić przez podwyższenie napięcia zapłonu WNZ, zwiększenie odporności na WNZ oraz podwyższenie ciepłoodporności izolacji międzyzwojowej.

Zależność napięcia zapłonu WNZ od grubości warstwy izolacji oraz przenikalności elektrycznej izolacji dla przewodu emaliowanego podaje następujący wzór doświadczalny Dakina [224]:

$$U_z = 163 (d/\varepsilon)^{0,46} \quad (4.1)$$

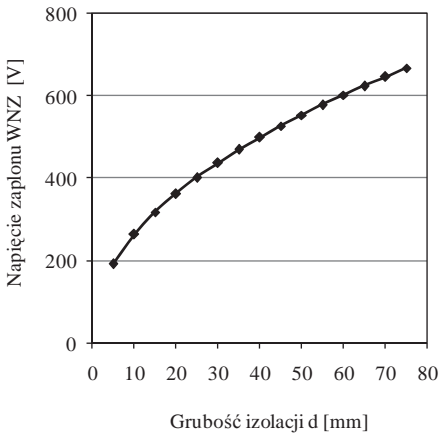
gdzie:

- U_z – napięcie zapłonu WNZ,
- d – grubość izolacji w μm ,
- ε – przenikalność elektryczna izolacji.

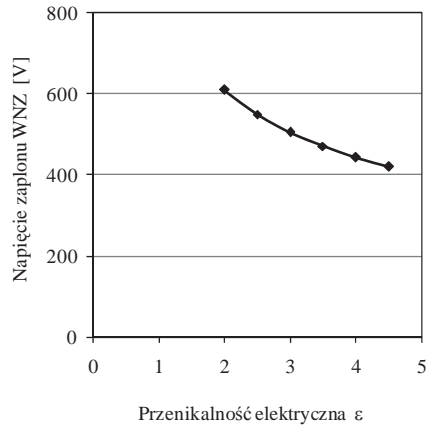
Równanie (4.1) pokazuje, że napięcie zapłonu WNZ można podwyższyć przez obniżenie przenikalności izolacji oraz przez zwiększenie jej grubości. Na podstawie wzoru Dakina sporządzono wykres napięcia zapłonu dla spotykanych w praktyce grubości emalii, przy założeniu, że przenikalność elektryczna $\varepsilon = 3,5$ (rys. 4.1). Z kolei rysunek 4.2 przedstawia obliczone napięcia zapłonu WNZ w funkcji ε , przy założeniu grubości emalii $d = 35 \mu\text{m}$. Grubość emalii jest to połowa tzw. przyrostu emalii, czyli różnicy między zewnętrzną a wewnętrzną średnicą przewodu emaliowanego.

Widać, że obniżając ε emalii z 4,5 na 2,5 można zwiększyć napięcie zapłonu tylko o około 30% (rys. 4.2). Z kolei przy maksymalnej grubości izolacji napięcie zapłonu WNZ jest 4-krotnie wyższe niż dla grubości minimalnej (rys. 4.1). Podany na rysunku przedział grubości emalii od $5 \mu\text{m}$ do około $80 \mu\text{m}$ dotyczy jednak całego zakresu średnic i stopni grubości emalii przewodów emaliowanych. Przewód o danej średnicy jest produkowany w trzech stopniach grubości emalii; dla stopnia II grubość emalii jest o około 85% większa niż dla stopnia I, natomiast dla stopnia III – o około 50% większa niż dla stopnia II. Napięcie zapłonu zwykle podwyższa się, stosując II

stopień grubości emalii, czego skutkiem jest jednak mniejsze wykorzystanie materiałów czynnych i obniżenie sprawności silnika. W praktyce możliwości sterowania parametrami d i ε , w celu zwiększenia napięcia zapłonu WNZ są więc ograniczone. Pozostaje jeszcze możliwość zwiększenia odporności emalii na WNZ. Znany od lat sposobem poprawy właściwości dielektrycznych polimerów jest dodawanie napełniaczy organicznych. Ze względu na technologię emaliowania i niewielkie grubości warstwy emalii, wprowadzenie napełniaczy do emalii na przewody, stało się w praktyce możliwe dopiero dzięki rozwojowi nanotechnologii, która pozwala na wytwarzanie nanonapełniaczy o nanometrycznych rozmiarach ziaren. **Nanokompozytowe lakiery na przewody emaliowane** nazwane tutaj **NLPE** tworzą izolację znacznie bardziej odporną na strome impulsy napięciowe z przekształtnika PWM, w szczególności charakteryzują się wyraźnie lepszą odpornością na WNZ w porównaniu z lakierami konwencjonalnymi.



Rys. 4.1. Obliczone wartości napięcia zapłonu WNZ w funkcji grubości izolacji d dla $\varepsilon = 3,5$



Rys. 4.2. Obliczone wartości napięcia zapłonu WNZ w funkcji przenikalności elektrycznej ε dla $d = 35 \mu\text{m}$

4.1. Odporność konwencjonalnych lakierów na przewody emaliowane na narażenia pochodzące od przekształtników

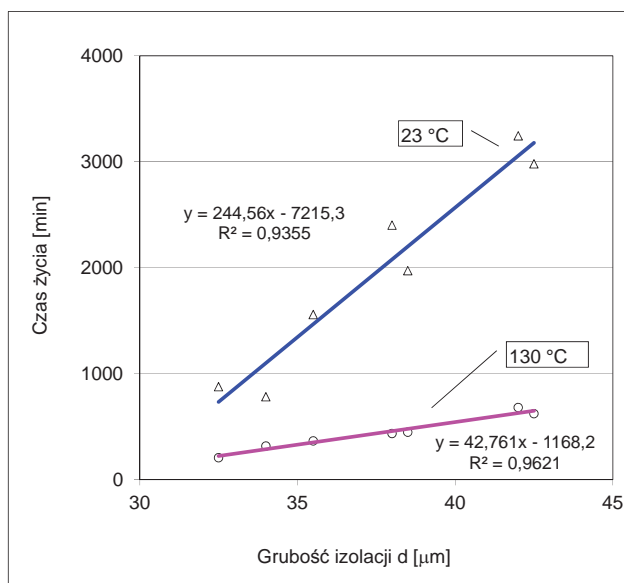
Badania konwencjonalnych lakierów na przewody emaliowane miały na celu określenie ich odporności na narażenia pochodzące od przekształtników. Wyniki te zostały następnie wykorzystane przy wyborze rodzaju lakieru do modyfikacji nanonapełniaczami. Właściwości lakierów na przewody emaliowane ocenia się na gotowym wyrobie – przewodzie emaliowanym, ponieważ technologia emaliowania (opisana w rozdziale 2) ma istotny wpływ na właściwości.

Poniżej przedstawiono wyniki badań odporności przewodów emaliowanych na wylądowania niezupełne WNZ, zarówno przy napięciu sinusoidalnym 50 Hz, jak

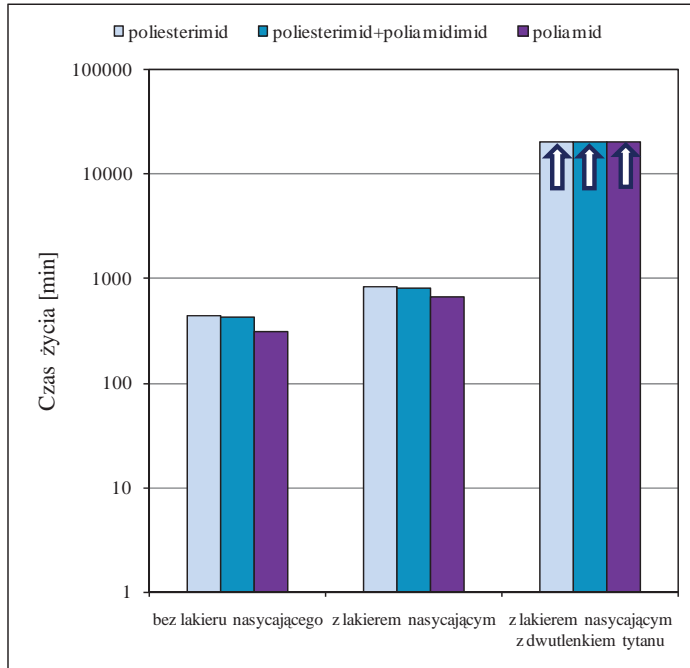
i impulsowym. Autorka przez kilka lat zajmowała się tym problemem [62, 64, 76, 78]. Ponieważ było to zagadnienie nowe, a odporność na WNZ nie była wcześniej istotna w stosowanych w silnikach niskiego napięcia przewodach emaliowanych, badania takie wykonano metodami własnymi. Podstawowym modelem zastosowanym do badań był model izolacji międzyzwojowej w postaci skrętki z przewodów emaliowanych, wg PN-EN 60851-5 [222], w niektórych przypadkach nasyconej lakierem nasycającym. Model taki jest stosowany również przez innych badaczy [9, 27, 96, 139, 190, 225, 295].

Najpierw wykonano badania przy napięciu sinusoidalnym 50 Hz. Dla przykładu zależność trwałości emalii przewodu od jej grubości przy napięciu sinusoidalnym 2,5 kV w temperaturze pokojowej i 130°C pokazuje rysunek 4.3. Widać, że w badanym, wąskim zakresie grubości emalii (32 μm – 42 μm) czas życia izolacji zależy liniowo od grubości izolacji. Z kolei w podwyższonej temperaturze trwałość jest znacznie niższa (około 4-krotnie) niż w temperaturze pokojowej (rys. 4.3). Wynika to z większej intensywności wyładowań niezupełnych.

Rysunek 4.4 natomiast przedstawia trwałość modeli izolacji międzyzwojowej w temperaturze 130°C, zawierających 3 różne przewody emaliowane. Modele te były wykonane w wersji bez lakieru nasycającego oraz w wersji z dwoma rodzajami lakierów nasycających – konwencjonalnym i lakierem zawierającym dodatkowo napełniacz TiO₂. Nasycenie układu lakierem konwencjonalnym spowodowało 2-krotne zwiększenie trwałości. W przypadku wersji zawierającej lakier z napełniaczem TiO₂ uzyskano największą trwałość – przy czasach narażeń 20 000 min. nie uzyskano przebicia izolacji. Potwierdza to, zarówno istotny wpływ nasycania uzwojeń na podniesienie odporności na wyładowania niezupełne, jak i bardzo pozytywny wpływ napełniacza nieorganicznego.



Rys. 4.3. Zależność trwałości emalii przewodu od grubości izolacji przy napięciu sinusoidalnym 50 Hz/2,5 kV, w temperaturze pokojowej i 130°C



Rys. 4.4. Trwałość w temperaturze 130°C izolacji międzyzwojowej niesyconej oraz nasyczonej lakierem poliestrowym i lakierem poliestrowym z napelniazcem TiO₂

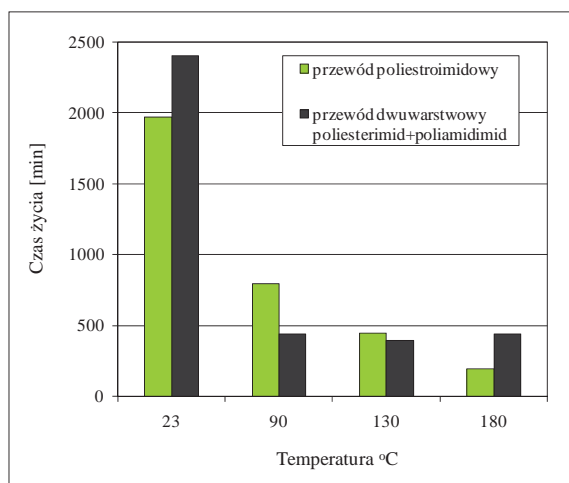
Na trwałość izolacji w warunkach wyładowań niezupełnych duży wpływ ma temperatura [296]. Rysunek 4.5. ilustruje wielokrotne obniżenie czasu życia w temperaturze 180°C. Obniżenie to jest większe w przypadku przewodu niższej klasy ciepłoodporności.

Trwałość zależy od grubości i rodzaju izolacji. Na przykład przewód poliestroi-midowy wykazuje w temperaturze pokojowej ponad 5-krotnie wyższy czas życia niż przewód poliestrowy o podobnym przyroście izolacji (rys. 4.6). Z kolei przewód ten w porównaniu z takim samym przewodem, lecz o mniejszym przyroście izolacji ma również wielokrotnie wyższą trwałość (rys. 4.6).

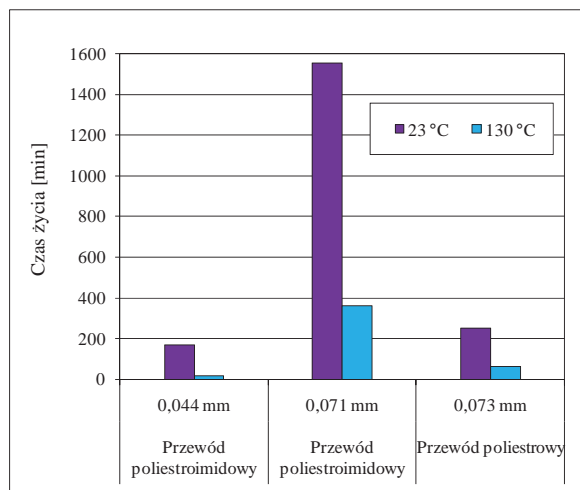
Napięcie zapłonu WNZ wyznaczono jako napięcie początku jonizacji za pomocą mostka Scheringa. Dla badanych modeli izolacji międzyzwojowej w postaci skrętki wynosiło ono od 550 V do 650 V (wartości skutecznej), przy przyroście izolacji od 68 μm do 85 μm. Nasycenie modeli powoduje znaczny wzrost napięcia jonizacji (2 - 4 -krotny). Podobne wartości napięcia zapłonu uzyskano na stanowisku do pomiarów impulsów WNZ. Zmierzone wartości są zgodne z podawanymi w literaturze napięciami zapłonu WNZ (CIV – Corona Inception Voltage) dla różnych przewodów emaliowanych [6, 8, 139, 225].

Izolację badano również przy napięciu impulsowym, symulując narażenia pochodzące od przekształtnika PWM. W Instytucie Maszyn Napędów i Pomiarów Elektrycznych Politechniki Wrocławskiej zaprojektowany i wykonany został odpowiedni przekształtnik probierczy, nazwany PT-01, z możliwością rejestracji czasu do uszkodzenia

modeli izolacji. Generuje on prostokątne bipolarne strome impulsy napięciowe o regulowanej amplitudzie (rys. 4.7). Czoła i zbocza impulsów nie zależą od częstotliwości, kształt zboczy impulsów zależy tylko od wartości napięcia wyjściowego. PT-01 ma następujące parametry: wartość maksymalna impulsów 3,1 kV, częstotliwość impulsów regulowana w zakresie od 2 kHz do 30 kHz, prędkość narastania napięcia wyjściowego 1,2-1,6 kV/ μ s.



Rys. 4.5. Zależność trwałości od temperatury przy napięciu sinusoidalnym 50 Hz/2,5 kV dla przewodów poliestroimidowego (klasa izolacji 180) i dwuwarstwowego poliesterimid +poliamidimid (klasa izolacji 200) o podobnych grubościach izolacji

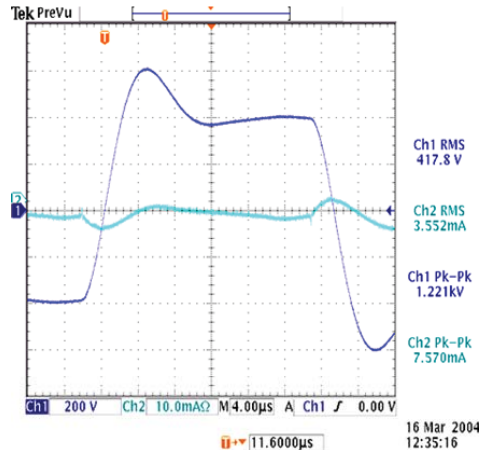


Rys. 4.6. Trwałości przy napięciu sinusoidalnym 50 Hz/2,5 kV dla przewodu poliestrowego oraz poliesterowego o różnych grubościach emalii

a)

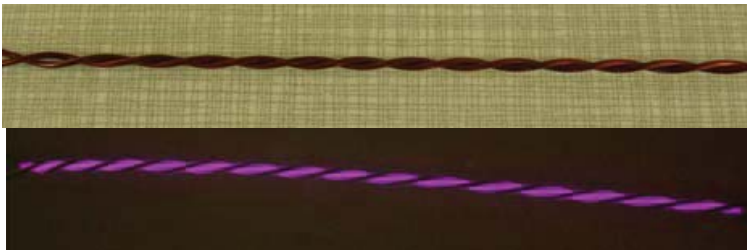


b)



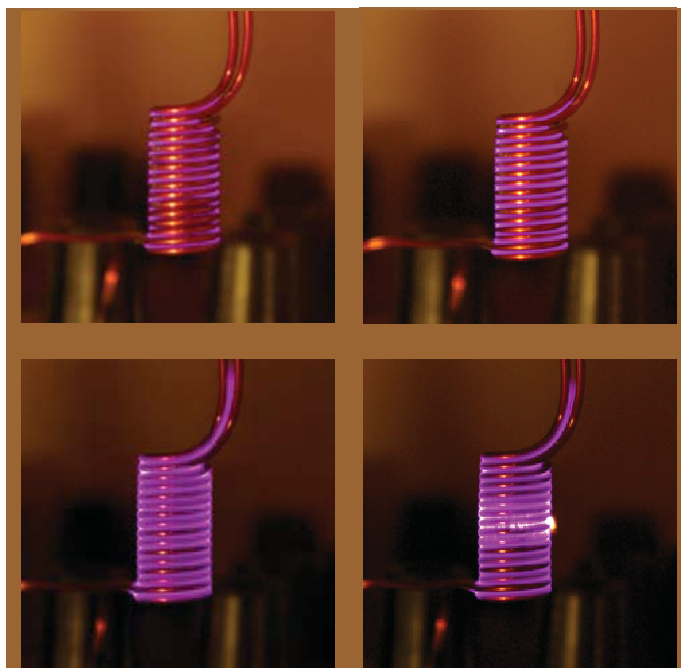
Rys. 4.7. Przekształtnik probierczy PT-01 (a) oraz oscylogram impulsu napięciowego z przekształtnika probierczego PT-01 (b)

Na rysunku 4.8 pokazano skrętkę przewodu emaliowanego, na której wykonywano pomiary trwałości izolacji przy napięciu impulsowym oraz wyładowania niezupełne występujące przy takim narażeniu.



Rys. 4.8. Skrętka przewodu emaliowanego, na której wykonywano pomiary trwałości izolacji przy napięciu impulsowym. Na dolnym zdjęciu widoczne wyładowania niezupełne występujące na skrętce przy napięciu impulsowym

Natomiast na rysunku 4.9 przedstawiono rozwój wyładowań niepełnych przy napięciu impulsowym na innym modelu izolacji międzyzwojowej – podwójnej spiralsce z przewodu emaliowanego.



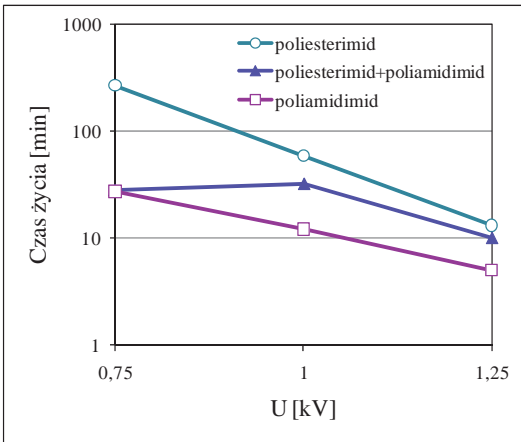
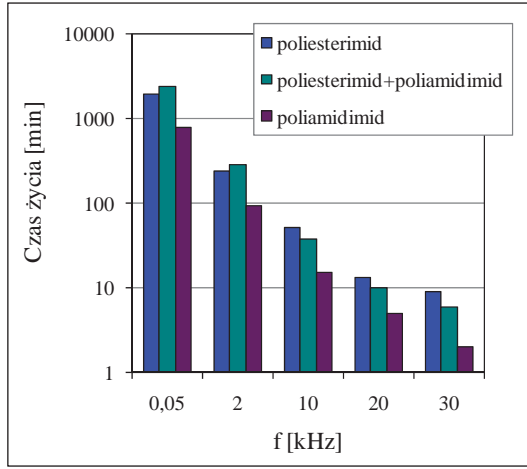
Rys. 4.9. Rozwój wyładowań niepełnych na podwójnej spiralsce z przewodu emaliowanego podczas podnoszenia napięcia impulsowego

Dla przykładu na rysunku 4.10 porównano charakterystyki częstotliwościowe trwałości różnych konwencjonalnych przewodów emaliowanych przy amplitudzie 1,25 kV. Przy wzroście częstotliwości narażeń trwałość izolacji drastycznie zmniejsza się. Trwałość ma związek z wartością współczynnika przenikalności ϵ poszczególnych emalii oraz z ich współczynnikiem strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$. Najkrótsze czasy życia wykazuje przewód poliamidowy (charakteryzujący się najwyższą wartością ϵ oraz $\text{tg}\delta$), natomiast przewód dwuwarstwowy, ze względu na warstwę poliamidoimidową, w wyższych częstotliwościach ma czasy życia krótsze niż poliestroimidowy.

Na rysunku 4.11 pokazano dla przykładu wpływ amplitudy napięcia impulsowego (w zakresie powyżej napięcia zapłonu WNZ) na trwałość różnych konwencjonalnych przewodów emaliowanych. Podwyższenie amplitudy o 500 V powoduje spadek trwałości o rząd. Najwyższą trwałość ma przewód poliestroimidowy, najniższą poliamidoimidowy, a przewód dwuwarstwowy, zawierający oba te lakiery ma trwałość pośrednią.

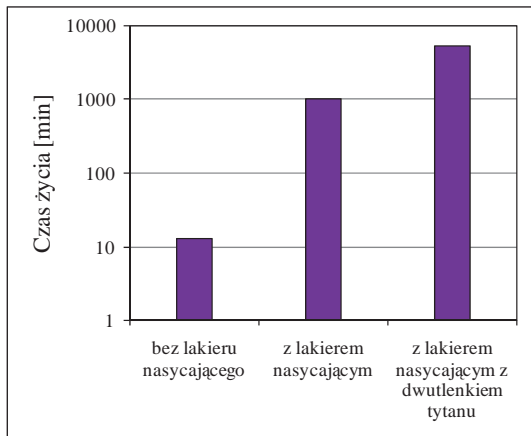
Wpływ lakieru nasycającego na trwałość izolacji międzyzwojowej przy napięciu impulsowym 1,5 kV/20 kHz w temperaturze 130°C prezentuje natomiast rysunek 4.12. Jak widać, modele nasycone konwencjonalnym lakierem nasycającym mają trwałość o dwa rzędy wyższą niż niesyczone, a modele nasycone lakierem zawierającym TiO_2 o trzy rzędy wyższą niż niesyczone.

Rys. 4.10. Trwałości w funkcji częstotliwości konwencjonalnych przewodów emaliowanych przy napięciu impulsowym o amplitudzie 1,25 kV

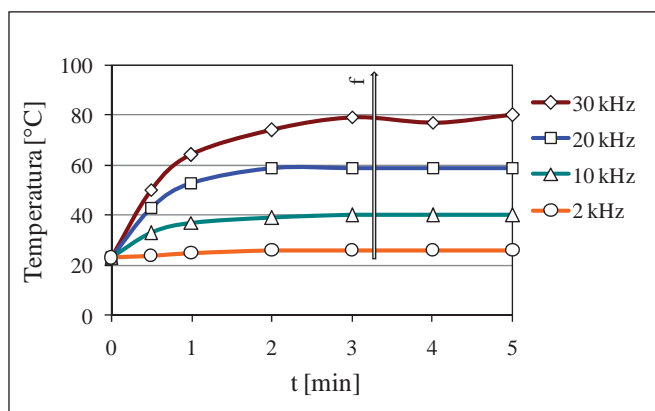


Rys. 4.11. Wpływ amplitudy napięcia impulsowego o częstotliwości 20 kHz na trwałość przewodów

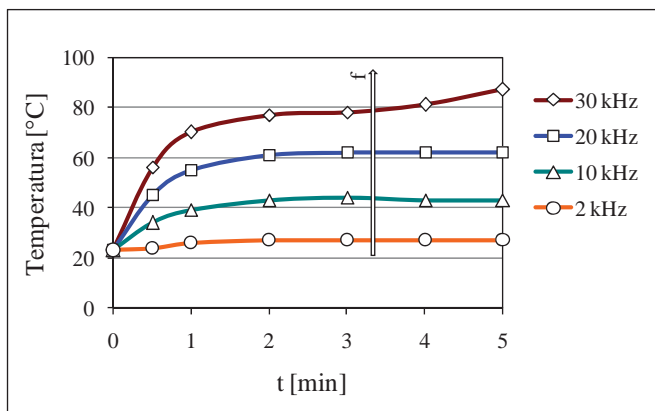
Rys. 4.12. Porównanie trwałości modeli izolacji międzyzwojowej nasyconych i nasyconych lakierem w 130 °C, przy napięciu impulsowym 1,5 kV/20 kHz



Aby określić, jak częstotliwość napięcia impulsowego wpływa na nagrzewanie się izolacji międzyzwojowej, badano temperaturę przewodu w funkcji czasu przyłożonego napięcia. Wzrost temperatury ma związek ze wzrostem strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości. Dla przykładu na rysunku 4.13 i 4.14 pokazano charakterystyki nagrzewania w zakresie częstotliwości od 2 kHz do 30 kHz dla przewodu poliestroimidowego oraz dla przewodu dwuwarstwowego poliestroimid+poliamidimid przy napięciu impulsowym o amplitudzie 1,0 kV. Widać, że występują znaczne przyrosty temperatury (nawet o 60°C) i są one wyższe dla przewodu dwuwarstwowego. Wynika to z wyższej wartości przenikalności elektrycznej poliamidoimidu niż poliestroimidu. Podobne przyrosty temperatury podawane są w literaturze [213, 295]. Nagrzewanie izolacji, zwłaszcza przy wysokiej częstotliwości napięcia impulsowego, jest przy czyną konieczności denominacji wartości znamionowych silników.



Rys. 4.13. Temperatura przewodu poliestroimidowego w funkcji czasu przyłożenia impulsowych narażeń napięciowych



Rys. 4.14. Temperatura przewodu dwuwarstwowego poliestroimid-poliamidimid w funkcji czasu przyłożenia impulsowych narażeń napięciowych

Zaprezentowane wyniki trwałości konwencjonalnych przewodów emaliowanych przy napięciu sinusoidalnym oraz impulsowym, powodującym wystąpienie wyładowań niezupełnych, wskazują, że trwałość przy starzeniu elektrycznym zależy od [62, 64, 76, 78]:

- grubości emalii, ponieważ przy wyższej grubości wyższy jest poziom napięcia zapłonu WNZ (rys. 4.3),
- temperatury, która powoduje większą intensywność WNZ; dodatkowo straty dielektryczne izolacji przy wysokiej częstotliwości mogą spowodować przekroczenie temperatury, przy której tgδ silnie rośnie, powodując dalszy wzrost strat (rys. 4.3 i 4.5),
- rodzaju emalii, głównie od jej polarności i ciepłoodporności; spośród przewodów konwencjonalnych najwyższą trwałość wykazują przewody poliestroimidowe (rys. 4.5, 4.6, i 4.10),
- częstotliwości – trwałość drastycznie obniża się przy wzroście częstotliwości impulsów napięciowych (rys. 4.10), wskutek wzrostu intensywności WNZ,
- nasycenia uzwojeń – trwałość jest znacznie wyższa dla izolacji nasyconych lakierem nasycającym, zwłaszcza zawierającym napełniacz nieorganiczny (rys. 4.4 i 4.12).

Wyniki badań przewodów konwencjonalnych zostały wykorzystane przez autorkę przy opracowaniu nanokompozytowego lakieru na przewody emaliowane.

4.2. Metody wytwarzania oraz właściwości NLPE

Wiadomo, że w tradycyjnych kompozytach polimerowych odporność na wyładowania niezupełne wzrasta proporcjonalnie do zawartości części nieorganicznych [224]. Jednocześnie większa zawartość napełniacza zmniejsza elastyczność kompozytu – cechy bardzo istotnej dla przewodów nawojowych, podlegających znacznym narażeniom mechanicznym podczas uzwojania. Dlatego pierwsze rozwiązania przewodów tzw. „corona resistant”, czyli odpornych na wyładowania niezupełne koronowe, były kompromisem między zwiększoną odpornością na WNZ, a pogorszonymi właściwościami mechanicznymi [238].

4.2.1. Przegląd metod wytwarzania NLPE

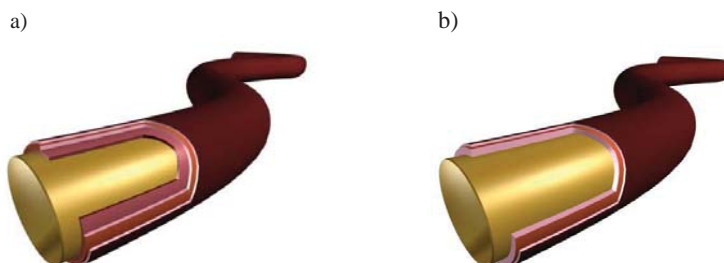
Przewód emaliowany dwuwarstwowy „corona resistant” opatentowali J. J. Keane i in. już w 1985 r. (patent US4546041) [117]. Otrzymano go po dodaniu do emalii jednej z warstw izolacji od 1 do 35% wagowo tlenku glinu Al_2O_3 o wielkości ziaren od 5 nm do 50 nm i przy zastosowaniu dużych sił ścinających podczas mieszania. Innym, znacznie bardziej znanym rozwiązaniem był przewód opracowany w 1997 r. przez W. Yin i in. (pat. US5654095) [297]. Zawiera on trzy warstwy emalii, gdzie warstwa środkowa jest domieszkowana różnymi napełniaczami (TiO_2 , Al_2O_3 albo SiO_2) o dużej powierzchni właściwej, rozmiarze ziaren od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów i zawartości wagowej nanonapełniaczy od 1 do 25% [295, 295]. Warstwy wewnętrzna i zewnętrzna emalii, otaczające odporną na WNZ warstwę środkową, są stosowane ze względu na słabe właściwości mechaniczne, w szczególności niedostateczną elastyczność domieszkowanej warstwy.

Można zauważyć, że oba wymienione rozwiązania izolacji „corona resistant” powstały już w oparciu o nanotechnologię – przez wprowadzenie nanonapełniaczy do polimerów. Przewidują one, obok bardzo małej, kilkuprocentowej, zawartości nanonapełniacza (co jest charakterystyczne dla współczesnych nanokompozytów), wprowadzanie także dużych jego ilości. W większości pierwszych rozwiązań stosowano, raczej w dużych ilościach, tzw. cząstki submikronowe, które dzisiaj, w dobie rozwoju nanotechnologii, nazywamy nanocząstkami i dodajemy w znacznie mniejszych ilościach.

Firma Von Roll Isola proponuje do niektórych silników zasilanych z przekształtników przewody w izolacji z samiki (przewód emaliowany w obwoju z cienkiej taśmy mikowej). Takie przewody są odporne na WNZ, a dodatkowo wykazują wyższe napięcie zapłonu WNZ [127, 128]. Jest to rozwiązanie drogie i przewidziane dla uzwojeń wysokonapięciowych.

W 2002 r. w firmie Du Pont (Herbertz) opracowano przewód emaliowany Voltron E 3597 [9, 129] o zwiększonej odporności na WNZ i o dobrej elastyczności, wykonywany w związku z tym już jako jednowarstwowy. Zawiera on nanokrzemionkę. G. Zhang i in. [306] do modyfikacji emalii zastosowali dwutlenek tytanu, który dodatkowo zwiększa przewodnictwo cieplne emalii.

W 2006 r. firma BCwire opracowała również przewód dwuwarstwowy odporny na WNZ (rys. 4.15), w którym dzięki dobrym właściwościom mechanicznym warstwy emalii „corona resistant” nie jest konieczne stosowanie dodatkowej warstwy zewnętrznej z tradycyjnego lakieru [27].



Rys. 4.15. Widok przewodu:

a) trójwarstwowego, zawierającego warstwę lakieru poliestrowego, odpornego na WNZ oraz poliamidoimidowego; b) dwuwarstwowego, zawierającego warstwę lakieru poliestrowego oraz odpornego na WNZ [27]

S. U. Haq i in. [96] opisują przewód z emalią zawierającą 1% wagowo nanokrzemionki płomieniowej, którego odporność na WNZ jest dwukrotnie większa od tradycyjnego przewodu i który wykazuje zmniejszoną erozję wskutek WNZ.

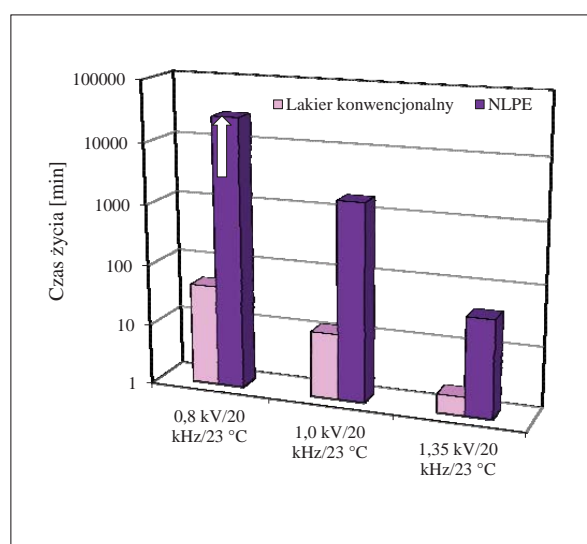
Pojawiły się też patenty dotyczące przewodów emaliowanych o zwiększonej odporności na wyładowania niepełne, wytwarzane przez dodatek do lakieru nanoproszków tlenków metali oraz krzemionki. Są to na przykład: US6337442 [175], US6190770 [142], oraz zgłoszenia patentowe US20060240254 [152], JP2008257925 [140]. Natomiast zgodnie ze zgłoszeniem patentowym USA nr US20100181094 [38], w celu zwiększenia odporności na wyładowania niepełne, do lakieru na przewody nawojowe dodaje się polimery przewodzące.

Krajowy nanokompozytowy lakier na przewody emaliowane NLP opracowano przy współudziale autorki już w 2003 r. w PPG Polifarb Cieszyn SA we współpracy z Instytutem Elektrotechniki we Wrocławiu. Wytwarzany jest on na bazie lakieru poliestroimidowego o dużej elastyczności oraz przyczepności i zawiera mieszaninę dwóch nanonapełniaczy, nanokrzemionki i montmorylonitu w ilości wagowej po 1,9% [61, 63, 72, 86]. Do otrzymania NLPE zastosowano metodę opisaną w rozdziale 3 – zmieszania nanonapełniacza w polimerze w stanie uplastycznionym, uzyskanym przez rozpuszczenie polimeru w rozpuszczalniku, czyli w ciekłym lakierze. Przy wprowadzaniu nanonapełniaczy do lakieru zastosowano młyn kulowy oraz dodano odpowiednie środki pomocnicze ułatwiające dyspergowanie i odpienianie. Uzyskano jednorodną dyspersję o rozmiarach cząstek nie przekraczających 10% grubości jednej warstwy lakieru nanoszonego jednorazowo na przewód nawojowy.

W dalszej części przedstawiono wyniki badań własnych właściwości przewodu emaliowanego wytworzonym nanokompozytowym lakierem NLPE w porównaniu z właściwościami konwencjonalnego przewodu poliestroimidowego.

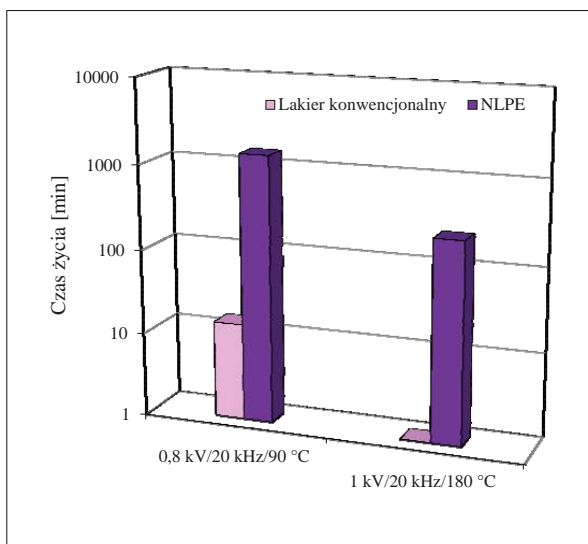
4.2.2. Właściwości wytworzonego NLPE

Poniżej na rysunku 4.16 porównano trwałość (wartość dla prawdopodobieństwa 63,2% rozkładu Weibulla) przewodu emaliowanego lakierem NLPE oraz konwencjonalnym poliestroimidowym. Badania wykonano na skrętkach przy napięciu impulsowym o częstotliwości 20 kHz i amplitudach 0,8, 1,0 oraz 1,35 kV, w temperaturze pokojowej. Przy napięciu 1 kV trwałość przewodu NLPE jest ponad 140 razy wyższa niż konwencjonalnego, a przy napięciu 0,8 kV, po czasie 600 razy dłuższym niż trwałość przewodu konwencjonalnego, nie uzyskano jeszcze przebicia.



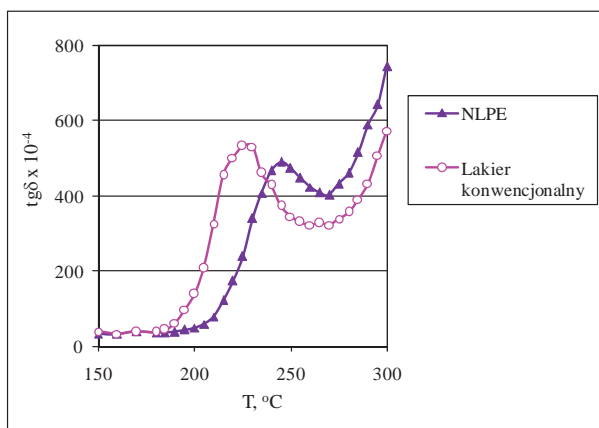
Rys. 4.16. Porównanie trwałości przewodu emaliowanego NLPE oraz lakierem konwencjonalnym przy napięciu impulsowym, w temperaturze otoczenia

Na rysunku 4.17 natomiast przedstawiono trwałość w temperaturach podwyższonych. Jest ona ponad 10 razy wyższa niż dla przewodu konwencjonalnego.



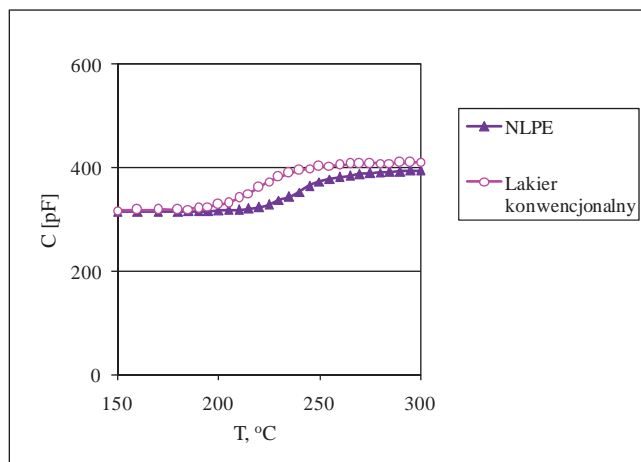
Rys. 4.17. Porównanie trwałości przewodu emaliowanego NLPE oraz lakierem konwencjonalnym przy napięciu impulsowym, w temperaturach podwyższonych

Rysunki 4.18 i 4.19 przedstawiają charakterystyki temperaturowe współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ oraz pojemności dla NLPE oraz lakieru konwencjonalnego. Charakterystyka $\text{tg}\delta$ jest przesunięta o około 20°C w kierunku wyższych temperatur w stosunku do przewodu konwencjonalnego, co może świadczyć o wyższej ciepłoodporności NLPE (rys. 4.18).



Rys. 4.18. Charakterystyka temperaturowa $\text{tg}\delta$ próbek lakieru konwencjonalnego i NLPE

Rys. 4.19. Charakterystyka temperaturowa pojemności C próbek lakieru konwencjonalnego i NLPE



Do oceny ciekłego NLPE zastosowano również metodę analizy termicznej, t.j. termogravimetrię TGA (Thermogravimetric Analysis) i termiczną analizę różnicową DTA (Differential Thermal Analysis). Badania wykonano w atmosferze powietrza, przy naroście temperatury 10°C/min, w zakresie 23°C – 800°C, stosując naważkę próbki 100 mg. Lakiery badano w stanie ciekłym i utwardzonym. Dla lakierów w stanie ciekłym określono zakres temperatury schnięcia, ilość odparowanego rozpuszczalnika, zawartość części stałych i zawartość części nieorganicznych. Dla lakierów w stanie utwardzonym wyznaczono temperaturę początku rozkładu (jako temperaturę 5% ubytku masy) oraz metodą Di Cerbo obliczono względny wskaźnik temperaturowy RTI_{TG} . Wyniki dla NLPE w porównaniu z lakierem konwencjonalnym oraz dodatkowo z lakierem nanokompozytowym firmy Herberts (również na bazie poliestroimidu) przedstawiono w tabeli 4.1.

TABELA 4.1

Porównawcze zestawienie wyników badań termoanalitycznych lakieru NLPE, konwencjonalnego oraz NLPE firmy Herberts

Lp.	Lakier	Zakres temperatury schnięcia			Zawartość rozpuszczalników [%]	Temp. początku rozkładu [°C]	RTI_{TG} [%]	Zawartość części nieorganicznych [%]
		T_p	T_{max}	T_k				
1.	NLPE	120	190	250	65 ± 2	350	167	8 ± 1
2.	Konwencjonalny	80	145	230	65 ± 2	340	161	0
3.	NLPE firmy Herberts	80	200	245	72 ± 2	350	161	4 ± 1

Oznaczenia:

T_p – temperatura początku schnięcia,

T_{max} – temperatura maksymalna schnięcia,

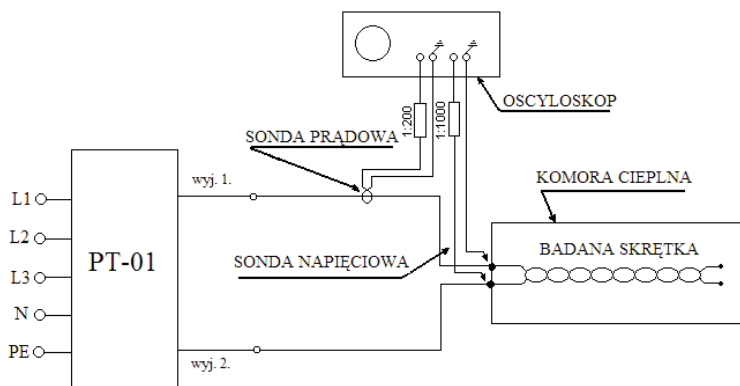
T_k – temperatura końca schnięcia,

RTI_{TG} – względny wskaźnik temperaturowy obliczony z krzywej ubytku masy TG.

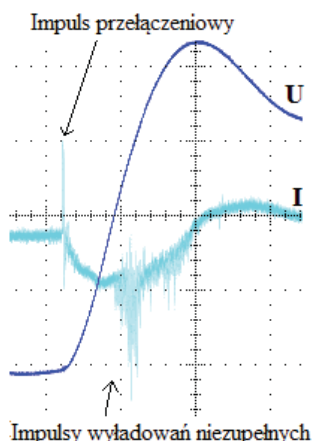
Wyniki badań termooanalitycznych wskazują, że opracowany NLPE ma lepsze właściwości cieplne zarówno od lakieru konwencjonalnego, jak i NLPE firmy Herbertz, o czym świadczy wyższy o około 6°C względny wskaźnik temperaturowy RTI_{TG} oraz wyższa o 10°C temperatura początku rozkładu NLPE w porównaniu z lakierem konwencjonalnym.

Dla NLPE wyznaczono za pomocą oscyloskopu napięcie zapłonu WNZ. Metoda polegała na określeniu wartości napięcia skutecznego, przy którym, podczas stopniowego narostu amplitudy impulsów napięciowych na przebiegu prądowym, pojawiają się impulsy wyładowań niezupełnych. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej i podwyższonej.

Na rysunku 4.20 zaprezentowano schemat stanowiska do pomiaru napięcia zapłonu WNZ, a na rysunku 4.21 pokazano impulsy wyładowań niezupełnych, występujące na oscylogramie prądu przy narości napięcia.



Rys. 4.20. Schemat stanowiska do pomiaru napięcia zapłonu WNZ przy napięciu impulsowym z przekształtnika PT-01 za pomocą oscyloskopu

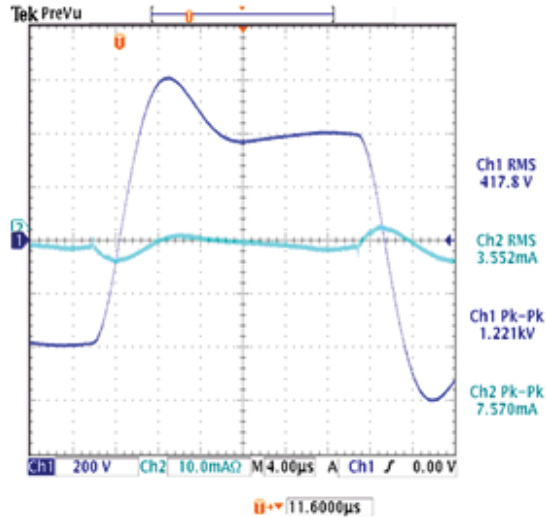


Rys. 4.21. Impulsy wyładowań niezupełnych na oscylogramie prądu przy narości napięcia

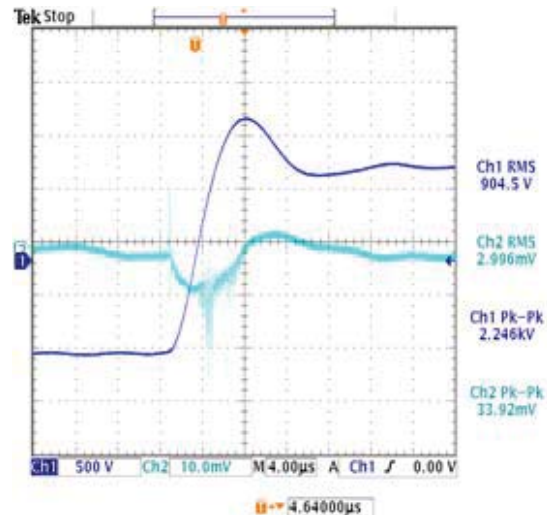
Rysunek 4.22 pokazuje przykładowe oscylogramy napięcia i prądu dla przewodu poliestroimidowego przy częstotliwości 20 kHz w temperaturze pokojowej, przy napięciu

poniżej napięcia zapłonu WNZ, natomiast rysunek 4.23 – powyżej napięcia zapłonu WNZ, z widocznymi impulsami wyładowań niezupełnych.

Rys. 4.22. Oscylogramy napięcia i prądu dla przewodu poliestroimidowego przy 20 kHz przy napięciu poniżej napięcia zapłonu WNZ

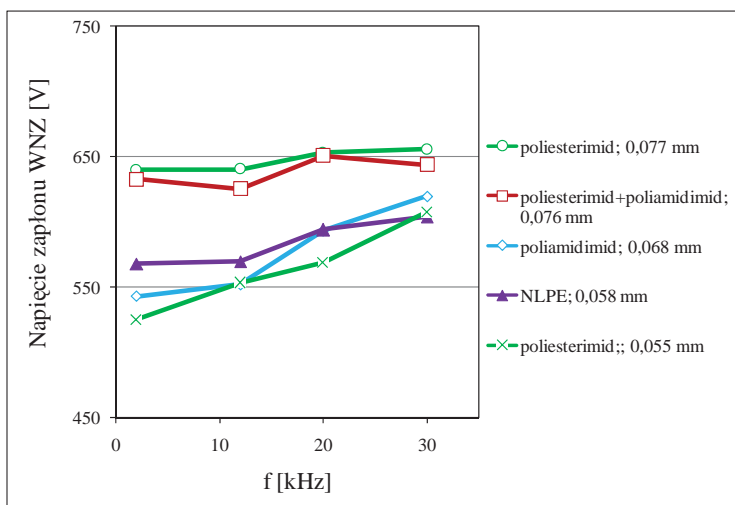


Rys. 4.23. Oscylogramy napięcia i prądu dla przewodu poliestroimidowego przy 20 kHz przy napięciu powyżej napięcia zapłonu WNZ

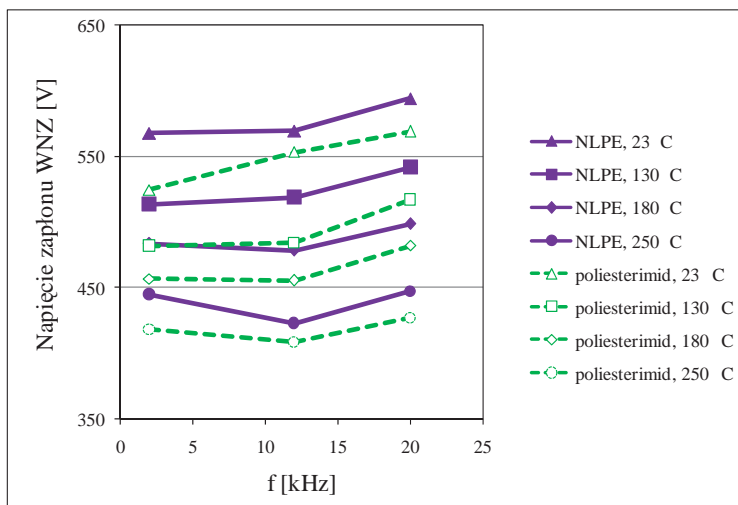


Przykładowe wyniki badań napięcia zapłonu WNZ w funkcji częstotliwości i temperatury dla NLPE w porównaniu z lakierami konwencjonalnymi pokazano na rysunkach 4.24 i 4.25. Można zauważyć, że im większa jest grubość emalii, tym wyższe jest napięcie zapłonu WNZ. Jednocześnie napięcie zapłonu rośnie przy zwiększaniu częstotliwości napięcia impulsowego. Prawdopodobnie, przy wysokich częstotliwościach szybkość

przełączania impulsów jest tak duża, że wyładowania niezupełne nie zdążą się zapalić. Przewód emaliowany NLPE wykazuje nieco wyższe napięcie zapłonu WNZ (o około 5%), w porównaniu z przewodem poliestrowym o podobnej grubości emalii (rys. 4.25) [69].



Rys. 4.24. Porównanie napięcia zapłonu WNZ przewodów konwencjonalnych o różnych przyrostach emalii oraz NLPE



Rys. 4.25. Porównanie napięcia zapłonu WNZ przewodów o podobnych przyrostach lakieru poliestrowego oraz NLPE w różnych temperaturach

Wykonane badania przewodności emaliowanego NLPE wg PN-EN 60317-8 pokazały, że spełnia on wszystkie wymagania normy dotyczące warstwy lakieru (tab. 4.2).

TABELA 4.2

Wyniki badań przewodności emaliowanego NLPE wg normy PN-EN 60317-8

Badana właściwość	Wynik badania	Ocena wyniku badania
Wymiary: • średnica zewnętrzna, maksymalnie, mm • przyrost emalii minimalnie, mm	1,062 0,055	I stopień grubości emalii)
Elastyczność	15% + 1d – brak pęknięć	Pozytywny
Przyczepność: • metoda rozciągnięcia udarowego	brak pęknięć	Pozytywny
Odporność na ścieranie: • wartość średnia, N • wartość minimalna, N	10,99 7,70	Pozytywny
Odporność na działanie rozpuszczalników: • stan wyjściowy • po oddziaływaniu lakieru	7H 7H	Pozytywny
Napięcie przebicia: • wartość średnia, kV • wartość minimalna, kV	13,4 11,6	Pozytywny
Udar cieplny 200 ± 5°C	20% + 1d – brak pęknięć	Pozytywny
Termoplastyczność	Pozytywny	Pozytywny
Wskaźnik temperaturowy	190	Pozytywny

Podsumowując można stwierdzić, że przewód emaliowany opracowanym nanokompozytowym lakierem na przewody emaliowane NLPE wykazuje:

- odporność na napięcie impulsowe pochodzące od przekształtników co najmniej 100 razy lepszą, niż w przypadku konwencjonalnego przewodu poliestroimidowego,
- wyższą ciepłoodporność,
- nieco wyższe napięcie zapłonu WNZ, przy zachowaniu pozostałych właściwości na wymaganym poziomie.

Nanokompozytowy lakier na przewody emaliowane NLPE pozwala na uzyskanie izolacji międzyzwojowej znacznie bardziej odpornej na narażenia napięciem impulsowym [61, 63, 65, 72, 86]. Zastosowanie tego typu lakierów może przyczynić się do zwiększenia trwałości silników klatkowych zasilanych z przekształtników PWM, bez konieczności ich denominacji. Umożliwia też stosowanie mniejszych grubości izolacji, co w konsekwencji może przyczynić się do zwiększenia sprawności silników i dodatkowego oszczędzania energii.

W następnym rozdziale przedstawiono metodę wytwarzania i właściwości wytworzonych nanokompozytowych lakierów nasycających, przeznaczonych do impregnacji uzwojeń silników.

5. SPOSÓB WYTWARZANIA I WŁAŚCIWOŚCI WYTWORZONYCH NANOKOMPOZYTOWYCH LAKIERÓW NASYCAJĄCYCH (NLN)

Głównym celem tworzenia nanokompozytowych lakierów nasycających NLN było uzyskanie znaczącej poprawy ich odporności na narażenia, występujące przy zasilaniu silników z przekształtników. Decydującym kryterium oceny NLN była więc odporność na wyładowania niezupełne powodowane przez strome impulsy napięciowe. Przy opracowywaniu nanokompozytu należy ustalić rodzaj i ilość nanonapełniaczy, których zastosowanie powoduje najkorzystniejszy wpływ na konkretne właściwości polimeru oraz metodę pozwalającą na ich równomierne zdyspergowanie, unikając powstawania aglomeratów. Podstawową trudnością jest to, że prace nad doбором napełniacza i nad opracowaniem technologii muszą być prowadzone równolegle, ponieważ właściwości zależą od obu tych czynników.

Autorka od 2000 r. zajmowała się tą tematyką. Przedstawiona analiza właściwości dotyczy ponad 80 wersji wytworzonych NLP na bazie różnych rodzajów lakierów oraz nanonapełniaczy. Wyniki są oryginalne, natomiast w literaturze pierwsze wzmianki na ten temat pojawiły się w 2009 r. [290]. W dalszej części rozdziału opisano stosowane przez autorkę metody wytwarzania NLN oraz ich właściwości.

5.1. Opis metody wytwarzania NLN

Do otrzymania nanokompozytowych lakierów nasycających NLN, podobnie jak w przypadku NLPE, zastosowano metodę mieszania nanonapełniacza i roztworu polimeru, czyli ciekłego lakieru.

Przy wytwarzaniu nanokompozytu ważne jest równomierne zdyspergowanie nanocząstek w lakierze, dobre zwilżenie ich lakierem oraz duża adhezja na granicy faz. Ze względu na wysoką energię powierzchniową nanonapełniacze mają tendencję do tworzenia aglomeratów, a podczas procesu wytwarzania również agregatów. Zastosowane urządzenia mieszające muszą umożliwić więc uzyskanie odpowiednich sił (np. ścinających), w celu rozbijania aglomeratów. Opracowanie technologii wytwarzania NLN wymagało:

- opracowania sposobu przygotowania nanonapełniaczy i dobrania ich ilości,
- zastosowania odpowiednich środków pomocniczych do polimerów (modyfikatorów),
- opracowania sposobu wprowadzania nanonapełniacza,
- opracowania sposobu dyspergowania.

Lakiery nanokompozytowe NLN wytwarzano, modyfikując nanonapełniaczami lakiery krajowe na bazie następujących żywic: poliestrowej, poliestroimidowej i epoksydowej. Lakiery te stanowią roztwór odpowiednich żywic w styrenie lub w innym bardziej ekologicznym, niskolotnym rozpuszczalniku reaktywnym. Przeznaczone są do impregnacji metodą kropłową albo ciągłą przepływową, jak również metodą zanurzeniową atmosferyczną lub próżniową.

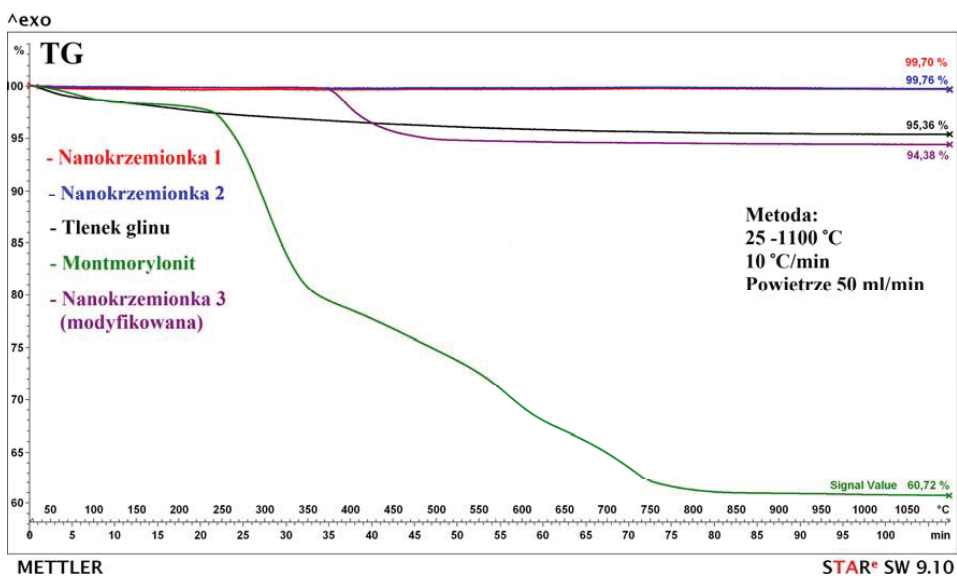
Do lakierów dodawano nanonapełniacze 3D na bazie krzemionki (SiO_2) [58, 60, 61, 65, 67, 68, 71, 77, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 204, 205, 206], nanonapełniacze 3D na bazie tlenków metali [61, 65, 67, 71, 82, 83, 87], nanonapełniacze 1D na bazie modyfikowanego montmorylonitu (MMT) [61, 65, 67, 87] oraz nanonapełniacze przewodzące [58, 80]. Rodzaje i parametry nanonapełniaczy podano w tabeli 5.1.

TABELA 5.1
Rodzaje zastosowanych nanonapełniaczy i ich parametry

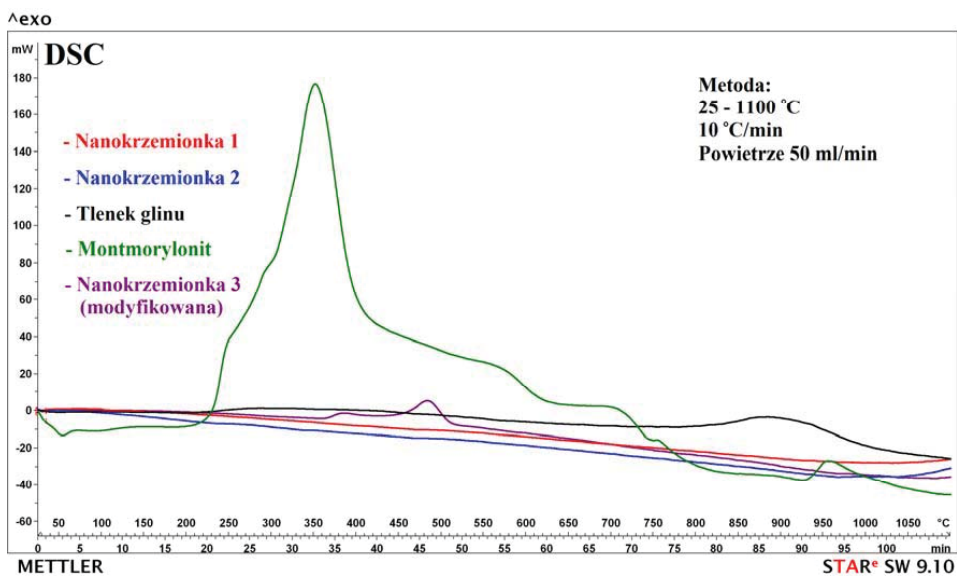
Typ nanonapełniacza	Opis nanonapełniacza	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Średnia wielkość cząstki [nm]
3D Krzemionka SiO_2	Hydrofilowa krzemionka płomieniowa	380	7
		200	12
		170 ± 30	
	Hydrofobowa krzemionka płomieniowa	100	14
	Krzemionka porowata modyfikowana	40	
	Nanokulki krzemionki (zol-żel)		400
3D Tlenki metali	Tlenek tytanu TiO_2 (zol-żel)		100-200
	Tlenek tytanu TiO_2 anataz	200-220	<25
	Tlenek tytanu TiO_2 rutyl	130-190	(średnica \times długość) 10×40
	Hydrofilowy tlenek glinu Al_2O_3	100	13
	Tlenek cynku ZnO	43	
	Tlenek cynku ZnO	15-25	<100
3D Przewodzące	srebro Ag o rezystywności $1,59 \mu\Omega/\text{cm}$	5	<100
1D Glinokrzemiany	Montmorylonit MMT		grubość 14-16
	Montmorylonit MMT		grubość 8-10
	Semihydrofilowy montmorylonit MMT		
1D Przewodzące	Sadza	35	1000

Na rysunku 5.1 przedstawiono wyniki badań termogravimetrycznych TGA (Thermogravimetric Analysis) i skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC (Differential Scanning Calorimetry,) wybranych nanonapełniaczy: dwóch typów hydrofilowej nanokrzemionki płomieniowej, nanoproszku tlenku glinu, jak również nanonapełniaczy modyfikowanych powierzchniowo – montmorylonitu i hydrofobowej nanokrzemionki płomieniowej. Dla nanonapełniaczy modyfikowanych, w przeciwieństwie do niemodyfikowanych, na krzywych TG występuje wyraźny ubytek masy środka modyfikującego nanonapełniacz, a na krzywych DSC pojawiają się piki związane z jego rozkładem.

a)



b)



Rys. 5.1. Termogramy wybranych nanonapełniaczy:

a) termogramy TG, b) termogramy DSC

W trakcie opracowywania metody wytwarzania NLN wypróbowano różne sposoby wstępnego przygotowania nanonapełniaczy, takie jak: suszenie, mielenie młynkiem

kulowym, poddawanie działaniu ultradźwięków. Mielenie powodowało ostatecznie negatywny wpływ, natomiast sonikacja nie dawała widocznych efektów. Dlatego postanowiono stosować jedynie suszenie wstępne nanonapełniaczy. Wypróbowano także różne środki pomocnicze – odpieniające, antysedymentujące i ułatwiające dyspergowanie. W przypadku nanonapełniaczy, dla których zaobserwowano zjawisko flotacji zastosowano środki antyflotacyjne. Ilość nanonapełniacza dobierano, wyznaczając najmniejszą ilość, która powodowała istotny wzrost odporności na napięcie impulsowe, a jednocześnie nie wpływała na znaczącą zmianę parametrów przetwórczych. Przy opracowywaniu sposobu wprowadzania nanonapełniacza dobre efekty uzyskano stosując przedmieszki. Mieszanie lakieru z nanonapełniaczem wykonywano różnymi sposobami: za pomocą zwykłego mieszadła, sonikatora (z czego ostatecznie zrezygnowano, ze względu na znaczne nagrzewanie lakieru) oraz wysokoobrotowego dyspergatora (do 30 tys. obrotów na minutę).

Opracowana w Instytucie Elektrotechniki przy udziale autorki metoda wytwarzania nanokompozytowego elektroizolacyjnego lakieru nasycającego [66] polega na dodaniu wysuszonego nanonapełniacza oraz środków pomocniczych do lakieru, zastosowaniu kolejnych etapów mieszania szybkoobrotowego i stabilizacji oraz ewentualnym rozcieńczeniu do odpowiedniej lepkości.

Przedstawione poniżej wyniki badań lakierów z nanonapełniaczami obejmują również wcześniejsze wersje lakierów, uzyskane w trakcie opracowywania metody wytwarzania NLN.

5.2. Właściwości wytworzonych NLN

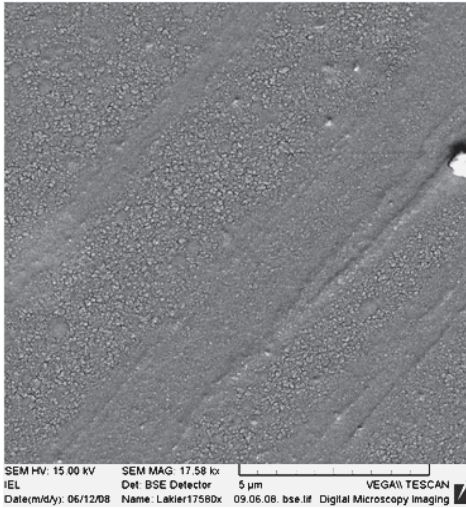
5.2.1. Właściwości strukturalne

Do określenia właściwości powierzchni NLN wykorzystano mikroskop skaningowy SEM (Scanning Electron Microscopy) oraz mikroskop sił atomowych AFM (Atomic Force Microscope), zaś do określenia struktury zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej XRD [[84, 204, 205].

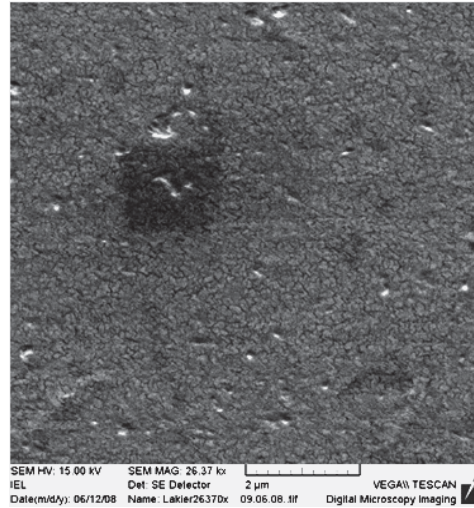
Na rysunku 5.2 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury powierzchni nanokompozytowego lakieru poliestroimidowego z hydrofilową nanokrzemionką płomieniową wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego SEM z detektorem SE (elektronów wtórnych) i BSE (elektronów wstecznie rozproszonych) z przystawką do mikroanalizy składu chemicznego ESD (rys. 5.2.a, 5.2.b 5.2.c) [84].

Na podstawie zdjęć mikrostruktury, przedstawiających szlify NLN określono wielkość aglomeratów, która wynosiła od 40 do 400 nm. Rysunek 5.2.d przedstawia zdjęcie przełomu lakieru do mikroanalizy składu chemicznego ilościowego i jakościowego. Wyniki analizy jakościowej i ilościowej w punkcie i na wytypowanej powierzchni pokazano na rysunku 5.3. Próbką NLN wykazuje obecność napełniacza, który jest równomiernie rozproszony w całej objętości lakieru i występuje też w aglomeratach. Zarówno analiza powierzchni, jak i analiza w punkcie wykazała obecność pierwiastków takich jak C, O, Si o zbliżonej wagowej i procentowej zawartości. Świadczy to o tym, że napełniacz, widoczny na zdjęciach 5.2.a, 5.2.b i 5.2.c występuje równomiernie w całej masie lakieru.

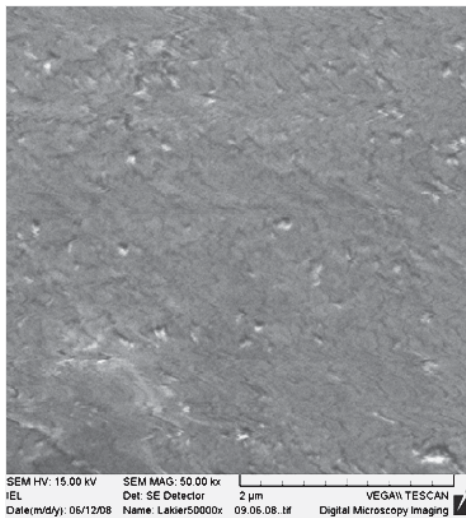
a)



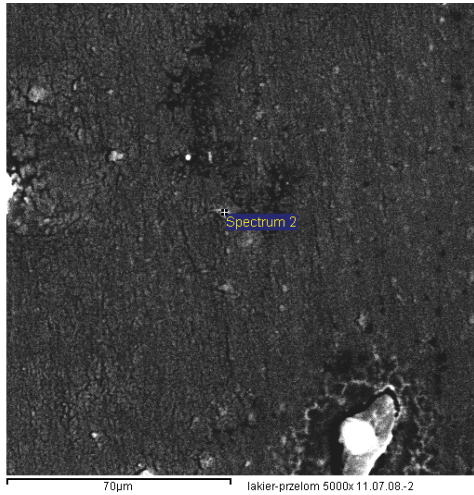
b)



c)

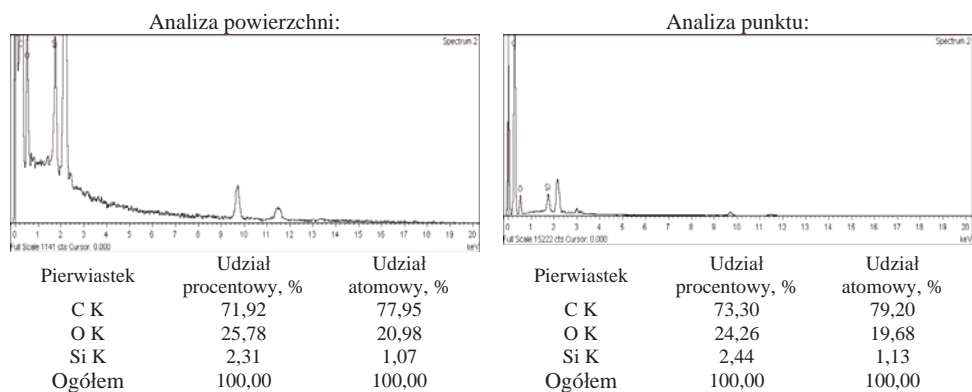


d)



Rys. 5.2. Powierzchnia lakieru:

a) powiększenie 17,58 kx, b) powiększenie 26,37 kx, c) powiększenie 50,00 kx. d) zdjęcie mikrostruktury – powiększenie 5,00 kx



Rys. 5.3. Analiza jakościowa i ilościowa powierzchni oraz punktu wykonana metodą EDS (odnosi się do rys. 5.1d)

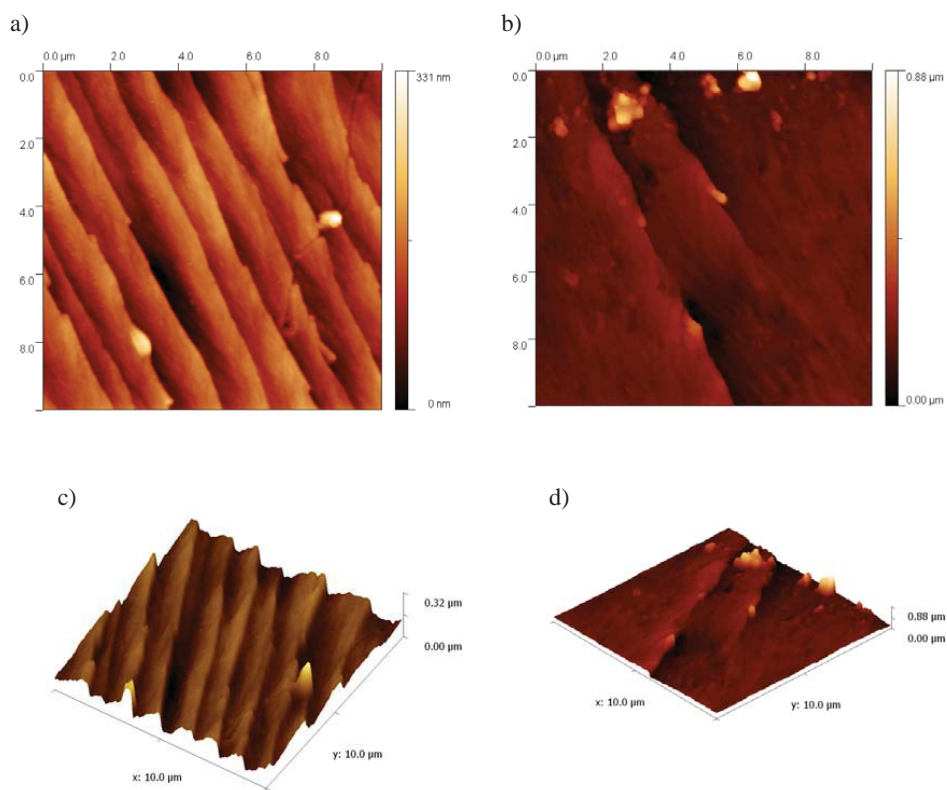


Fig. 5.4. Obrazy AFM:

a) i c) lakieru wyjściowego oraz b) i d) NLN. Widok a) i b) planarny 2D oraz c) i d) przestrzenny 3D. Powierzchnia skanowania: $100 \mu\text{m}^2$

Pomiary za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM, wykonano w powietrzu w trybie Tapping Mode, wykorzystując typowe belki krzemowe o stałej sprężystości ok. 40 N/m i promieniu krzywizny ostrza mniejszej niż 10 nm. Wyniki badań morfologii powierzchni próbek lakieru poliestroimidowego wyjściowego oraz z nanokrzemionką, przedstawia rysunku 5.4 i 5.5. Skanowany był obszar o powierzchni odpowiednio $100 \mu\text{m}^2$ (rys. 5.4) i $0,25 \mu\text{m}^2$ (rys. 5.5). Skanowana powierzchnia jest naturalnym przełomem materiału i jak stwierdzono, jest ona skorelowana z wewnętrzną strukturą materiału, powstałą w wyniku uporządkowania podczas procesu wytwarzania.

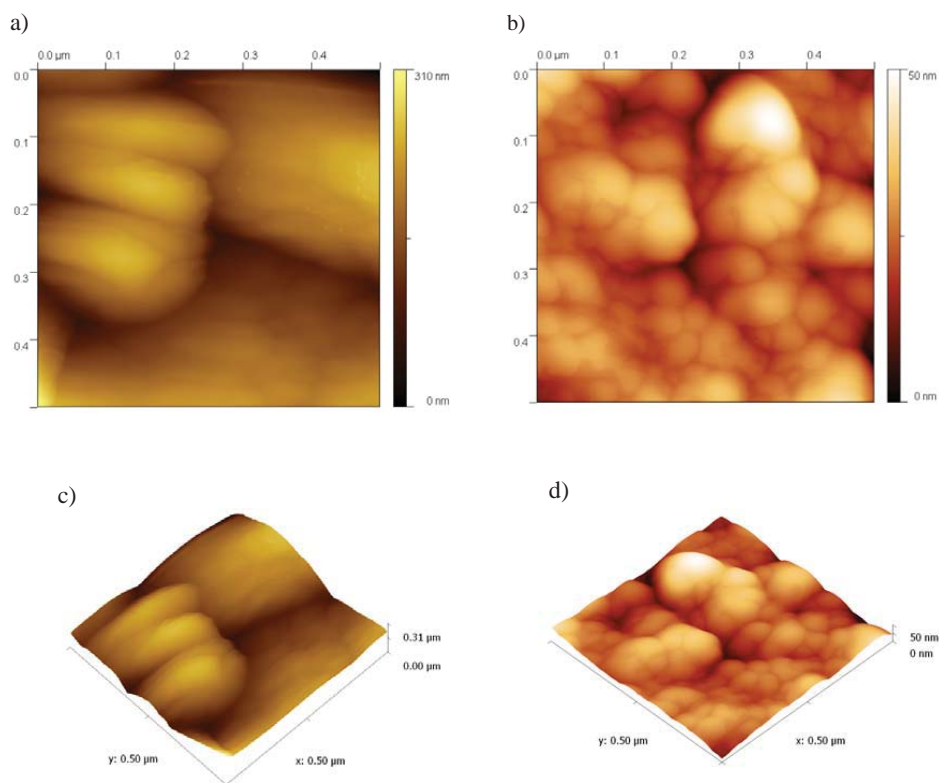


Fig. 5.5. Obrazy AFM:

a) i c) lakieru wyjściowego oraz b) i d) NLN. Widok a) i b) planarny 2D oraz c) i d) przestrzenny 3D. Powierzchnia skanowania $0,25 \mu\text{m}^2$

Obrazy próbki lakieru wyjściowego ujawniają regularną strukturę na poziomie submikrometrowym (kryształity o jednorodnym rozkładzie i powtarzalnej średnicy ok. 50 – 70 nm) jak również w skali pojedynczych mikrometrów, gdzie widoczne są kolejne stopnie (bruzdy) o wysokości ok. 80 – 150 nm (rys. 5.4). Struktury te są równoległe i mają powtarzalną szerokość (ok. 1 – 2 μm). Natomiast próbka lakieru nanokompozytowego wykazuje większe upakowanie kryształitów (rys. 5.5), znacznie szerszy rozkład rozmiarów kryształitów (50 – 150 nm) oraz bardziej chropowatą powierzchnię [36, 85, 267].

Widoczne są wyraźne rzędy krystalitów równoległe do krawędzi stopni o szerokości około 1 – 4 μm i wysokości około 200 – 300 nm. Ponadto na powierzchni jest pewna ilość obiektów istotnie zwiększających chropowatość, będących aglomeratami cząstek nanonapełniacza oraz wyrwy w powierzchni odsłaniające głębiej ulokowane warstwy o takim samym uporządkowaniu.

W tabeli 5.2 i na rysunku 5.6. przedstawiono statystykę chropowatości powierzchni próbki lakieru poliestroimidowego wyjściowego i NLN z nanokrzemionką dla skanowanego obrazu o powierzchni 10 \times 10 μm (z rys. 5.4). Porównanie parametrów chropowatości ujawnia nie tylko różnice w zachowaniu się obu materiałów podczas pęknięcia lecz również strukturę materiałów.

TABELA 5.2

Statystyka chropowatości obliczona dla wielkości skanowanego obrazu 100 μm (rys. 5.4)

Statystyka chropowatości (powierzchnia skanowanego obrazu 100 μm)			
Parametr	Jednostka	Próbka lakieru	
		wyjściowego	NLN
R_a	nm	30,3	33,7
R_{ms}	nm	36,9	59,6
S_{sk}		-0,03	3,4
S_{ku}		3,17	31,7
S_{dr}	%	5,5	13,0

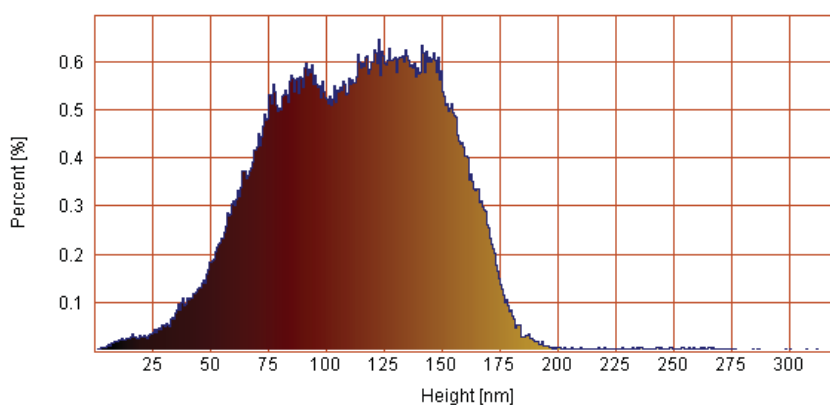
Oznaczenia:

- R_a – wartość średnia wysokości (poszczególnych punktów w topografii);
- R_{ms} – chropowatość (wartość średniokwadratowa wysokości poszczególnych punktów topografii);
- S_{sk} – skośność (szerokość piku rozkładu wysokości);
- S_{ku} – kurtoza (asymetria położenia piku rozkładu wysokości);
- S_{dr} – przyrost pola powierzchni rzeczywistej w stosunku do pola skanowania.

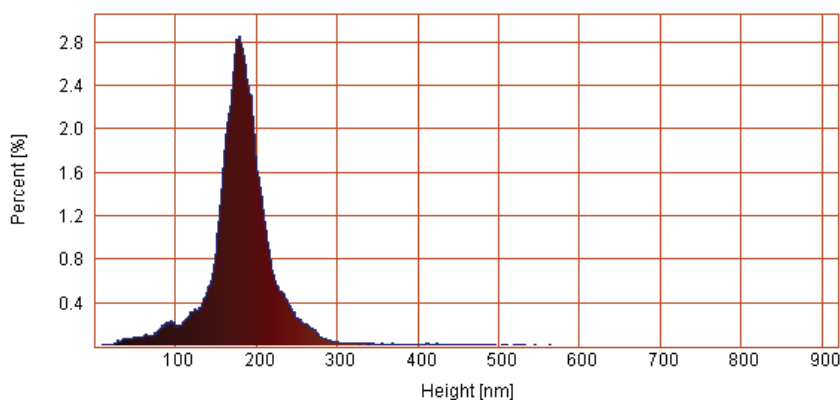
Nieco większa wartość chropowatości R_{ms} oraz ponad dwukrotnie większa wartość przyrostu pola powierzchni rzeczywistej w stosunku do pola skanowania S_{dr} dla próbki NLN świadczy o większej chropowatości jej przełomu niż w przypadku próbki lakieru wyjściowego. Takie parametry jak skośność S_{sk} i kurtoza S_{ku} pokazują natomiast różnice w kształcie rozkładu wysokości (rys. 5.6). Dla próbki bez nanonapełniacza rozkład jest prawie symetryczny i spłaszczony. Rozkład w przypadku NLN wykazuje kształt podobny do rozkładu Gaussa; względnie duża wartość skośności S_{sk} informuje o silnym skupieniu punktów wysokości, natomiast duża, dodatnia wartość kurtozy S_{ku} wynika ze znacznego przesunięcia piku w histogramie w lewą stronę, co oznacza obecność obiektów o charakterze wyniesień, jako nielicznych dużych aglomeratów. Interesujące informacje można uzyskać z wykresu spectrum kąтового (rys. 5.7a i 5.8a), które pokazuje względne amplitudy dla różnych kątów otrzymane przez sumowanie amplitud wzdłuż równokątnie oddzielonych linii promieniowych. Można zauważyć, że

ze względu na „bruzdową” strukturę próbki lakieru wyjściowego, spektrum kątowe ma bardzo ostry pik (rys. 5.7a). Również wykres korelacji długości (rys. 5.7b), zdefiniowany jako horyzontalny odstęp powierzchniowej funkcji autokorelacji o najszybszym zaniku do 37% ($1/e = 37\%$), wykazuje wysoce zorientowany pik. Próbka NLN (rys. 5.8) wykazuje natomiast równomierny rozkład w całym zakresie a wartość współczynnika zaniku S_r (którego wartości powyżej 0,5 wskazują na jednorodną teksturę we wszystkich kierunkach, a wartości poniżej 0,3 na kierunkową strukturę) jest 7 razy większa niż w przypadku próbki lakieru wyjściowego (rys. 5.8.a).

a)



b)

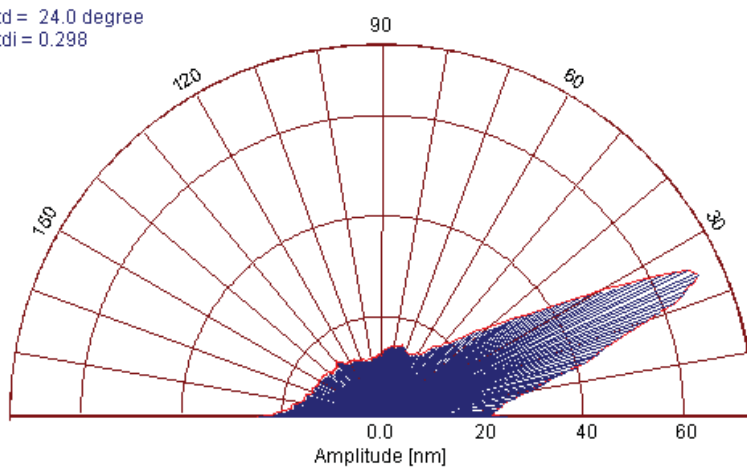


Rys. 5.6. Wykres rozkładu wysokości:

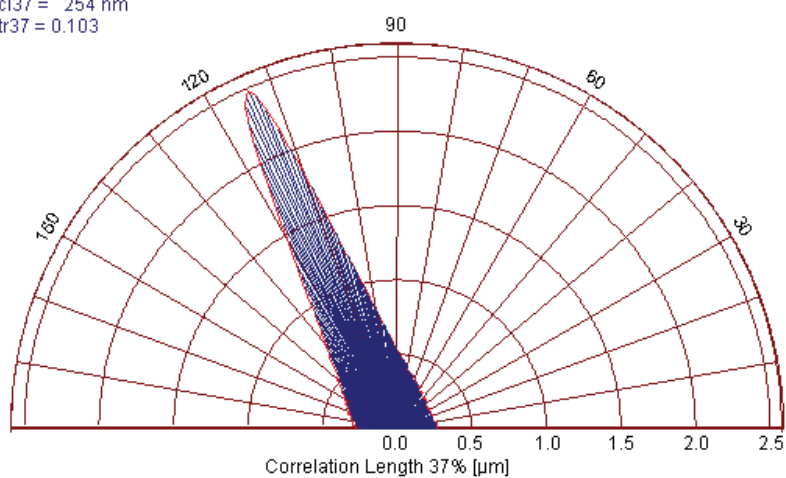
a) dla próbki lakieru wyjściowego, b) dla próbki lakieru nanokompozytowego

Topografia przelomu próbki NLN wykazuje znacznie szerszy rozkład rozmiarów kryształitów, a jej powierzchnia mniejszą tendencję tworzenia regularnych struktur podczas procesu pęknięcia, co sugeruje lepsze właściwości mechaniczne niż w przypadku próbki lakieru wyjściowego.

a)

Std = 24.0 degree
Stdi = 0.298

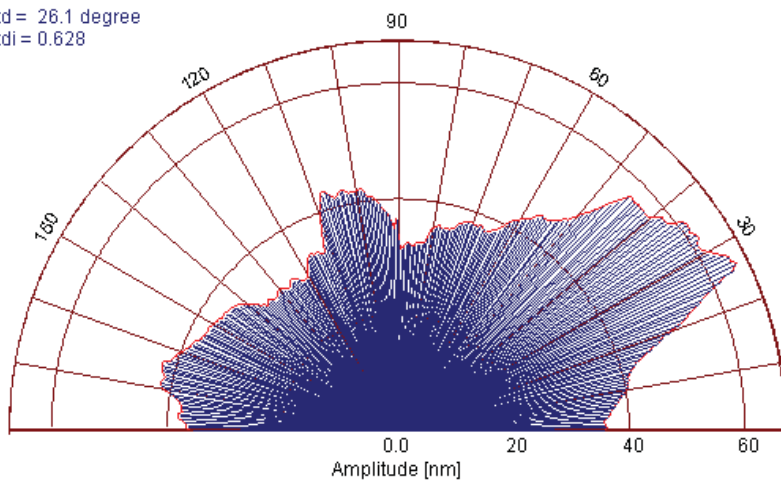
b)

Sc137 = 254 nm
Str37 = 0.103

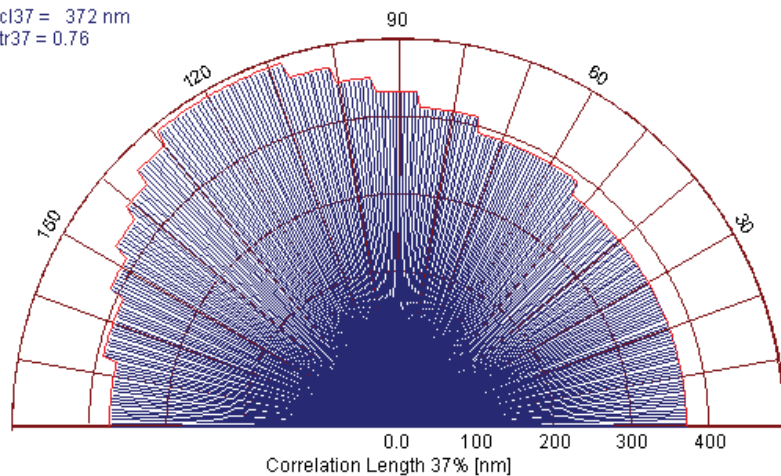
Rys. 5.7. Wykres:

a) spectrum kątowne oraz b) korelacji długości dla próbki lakieru wyjściowego

a)

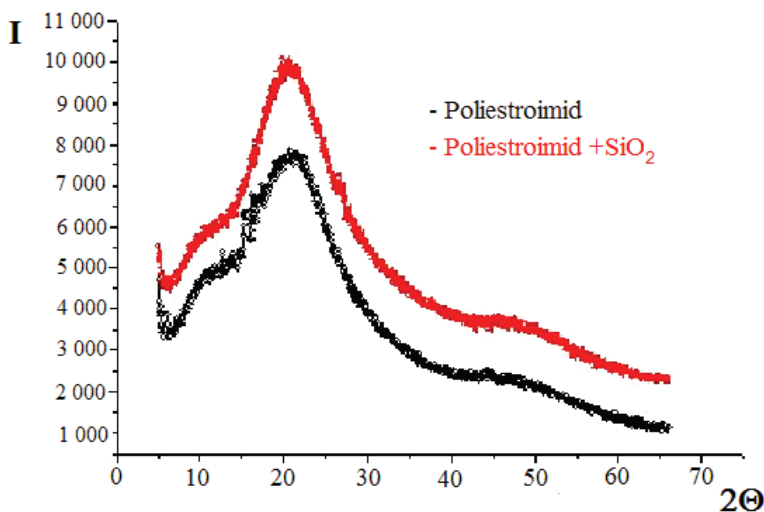
Std = 26.1 degree
Stdi = 0.628

b)

Sc137 = 372 nm
Str37 = 0.76**Rys. 5.8. Wykres:****a) spectrum kątowne oraz b) korelacji długości dla próbki lakieru nanokompozytowego NLN**

Na rysunku 5.9 pokazano wyniki badania rentgenowskiego próbek lakieru poliestroimidowego w wersji wyjściowej oraz NLN zawierającego 1,5% wt. nanokrzemionki (na rysunku widmo próbki nanokompozytowej przesunięto o +1000 j.u.). Badania wykonano na dyfraktometrze DRON-1 promieniowaniem Co filtrowanym filtrem Fe. Pomiary

wykonano metodą rejestracji krokowej z przesuwem $\Delta 2\Theta = 0,05^\circ$ w zakresie kątowym $2\Theta = (10^\circ \div 66^\circ)$. Uzyskane widma dyfrakcyjne są charakterystyczne dla próbek amorficznych.

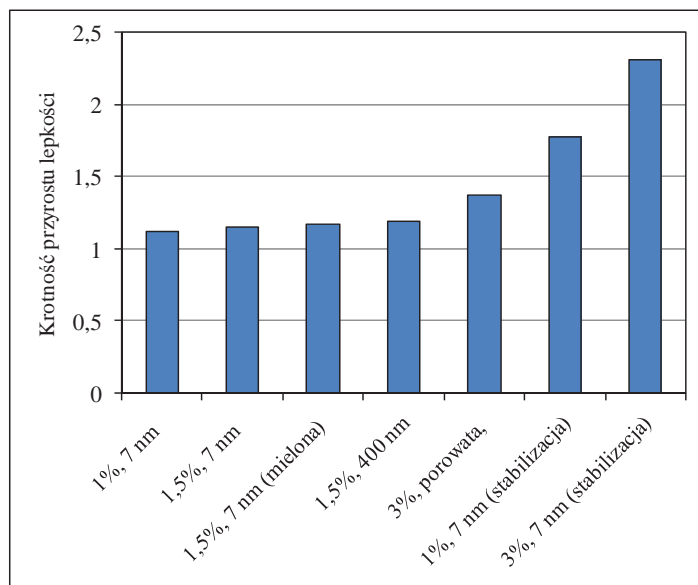


Rys. 5.9. Dyfraktoramy próbki lakieru poliestroimidowego wyjściowego i z nanokrzemionką

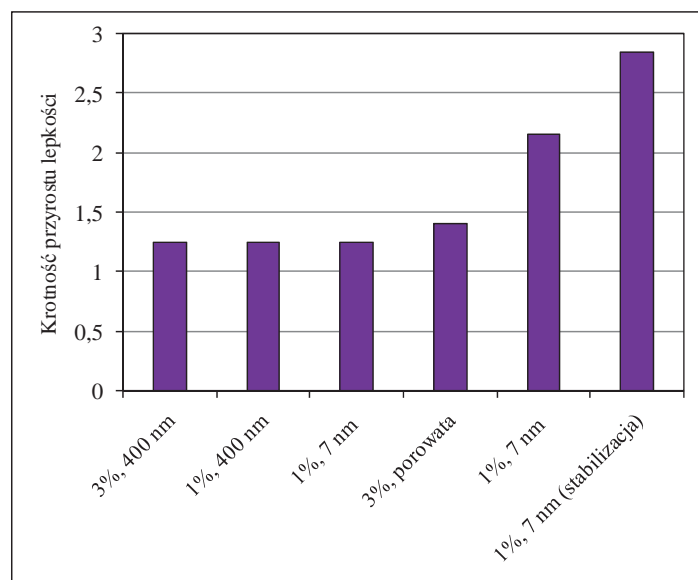
5.2.2. Właściwości przetwórcze

Aby ocenić właściwości przetwórcze nanokompozytowych lakierów, które są bardzo istotne ze względu na stosowane technologie impregnacji, określano lepkość (czas wypływu kubkiem Forda 4 mm, wg PN-EN ISO 2431), zawartość części nielotnych (wg PN-EN ISO 3251) oraz grubość uzyskiwanej powłoki (PN-EN ISO 2808). Na podstawie badań termodynamicznych lakierów w stanie ciekłym określono zakres temperatury żelowania. Oceniano również sedymentację nanocząstek w ciekłym lakierze.

Na rysunkach 5.10 i 5.11 przedstawiono dla przykładu jak wzrasta lepkość (w stosunku do lepkości lakieru wyjściowego) po dodaniu do lakieru poliestroimidowego oraz poliestrowego różnych ilości i różnych rodzajów nanokrzemionek. Jak wynika z rysunków, lepkość zależy od wielkości ziarna, a przy nanokrzemionce o średnim rozmiarze ziaren 7 nm również od wprowadzonej do lakieru ilości nanokrzemionki. W przypadku braku stabilizacji, jak również w przypadku mielenia wstępnego nanokrzemionki przyrost lepkości jest nieduży. Największe lepkości wykazują lakiery poddane procesowi dodatkowej stabilizacji, która umożliwia lepsze zwilżenie ziaren.

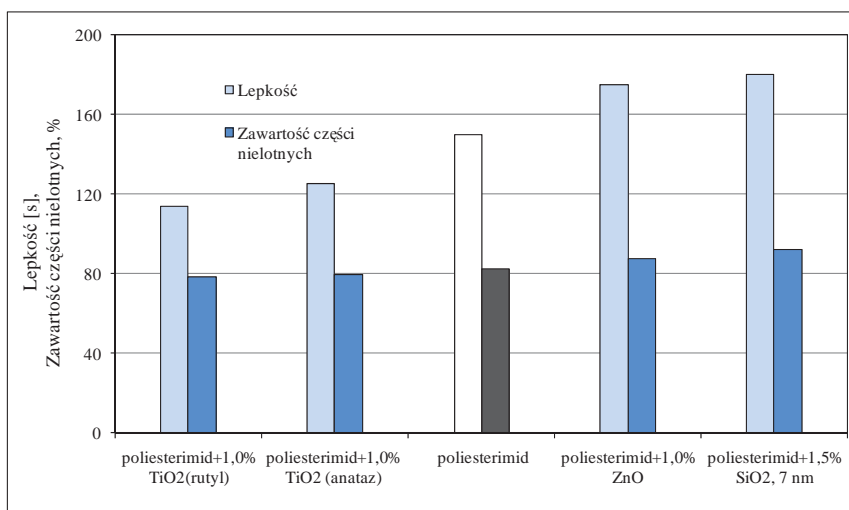


Rys. 5.10. Krotność przyrostu lepkości w stosunku do lepkości lakieru wyjściowego po dodaniu do lakieru poliestoimidowego różnych ilości i rodzajów nanokrzemionek (w nawiasach podano dodatkową obróbkę)

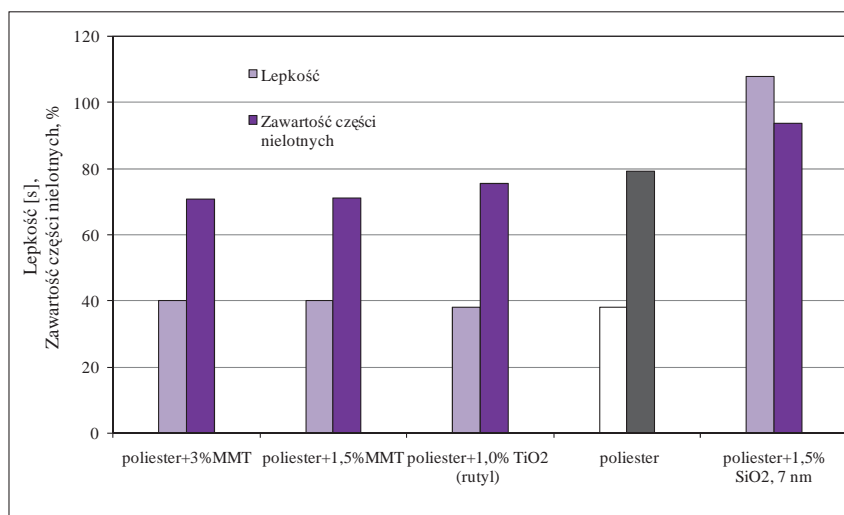


Rys. 5.11. Krotność przyrostu lepkości w stosunku do lepkości lakieru wyjściowego po dodaniu do lakieru poliestrowego różnych ilości i rodzajów nanokrzemionek (w nawiasach podano dodatkową obróbkę)

Na rysunkach 5.12 oraz 5.13 przedstawiono przykładowe wartości lepkości oraz zawartości części nielotnych odpowiednio dla lakierów poliestroimidowego i poliestrowego zawierających różne nanonapełniacze. Wszystkie lakiery nanokompozytowe poddane były procesowi stabilizacji. Widać, że zastosowanie nanokrzemionki i tlenku cynku powoduje wyraźny wzrost lepkości oraz zawartości części nielotnych, natomiast dwutlenek tytanu oraz montmorylonit powoduje skutek odwrotny.



Rys. 5.12. Lepkość oraz zawartość części nielotnych dla lakieru poliestroimidowego z różnymi nanonapełniaczami



Rys. 5.13. Lepkość oraz zawartość części nielotnych dla lakieru poliestrowego z różnymi nanonapełniaczami

Zaobserwowano również zależność między zawartością części nietlotnych a uzyskiwaną grubością powłoki. Współczynnik korelacji liniowej dla siedemnastu badanych wersji lakierów jest wysoki i wynosi 0,77.

Przy zastosowaniu opracowanej technologii przygotowania nanokompozytu, wszystkie kompozycje z nanokrzemionką płomieniową, tlenkiem glinu oraz montmorylonitem nie wykazywały sedymentacji (osadów nanonapełniacza) na dnie naczynia, a nanonapełniacze nie powodowały przyśpieszenia żelowania przy przechowywaniu. Może to świadczyć o uzyskaniu roztworu koloidalnego. Potwierdza to zaobserwowany w ciekłych NLN efekt Tyndalla, czyli rozpraszanie światła przez koloid z wytworzeniem charakterystycznego stożka świetlnego.

Zakres temperatury żelowania dla lakierów z nanonapełniaczami określano metodami termoanalitycznymi TGA/DTG/DTA, za pomocą derywatografu OD 102 MOM w atmosferze powietrza, przy następujących parametrach: szybkość wzrostu temperatury 10°C/min, zakres temperatury pomiaru 20 – 800°C, naważka 100 mg, substancja odniesienia Al₂O₃.

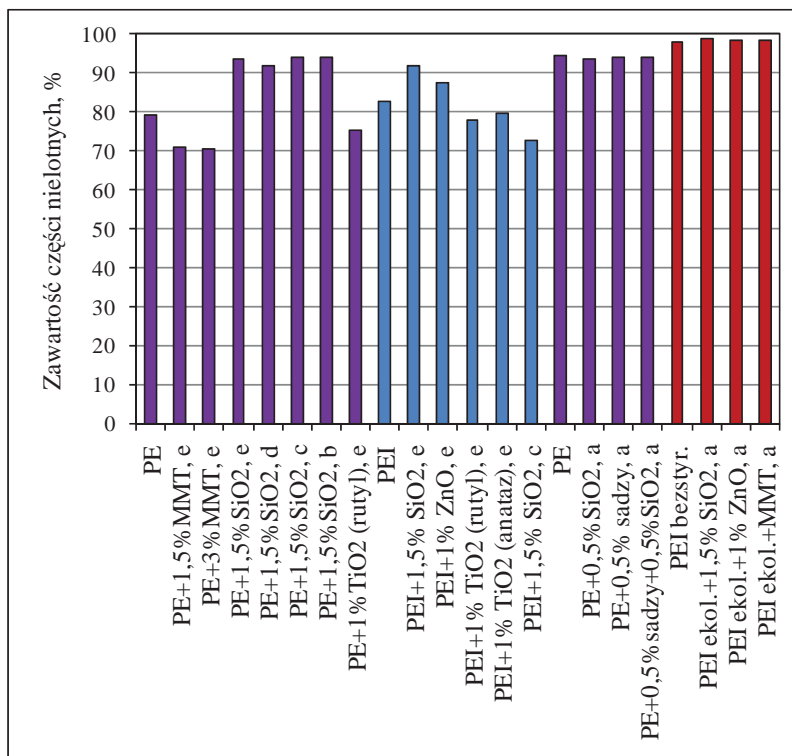
Dla lakieru poliestrowego zakres temperatury żelowania po dodaniu różnych nanonapełniaczy nie wykazuje zasadniczych zmian. Mieści się on w podobnym zakresie temperatur jak dla lakieru wyjściowego, tzn. od 90 – 190°C, z temperaturą maksymalną efektu cieplnego żelowania (kopolimeryzacji) 125 – 135°C. Jedynie w przypadku lakieru poliestrowego z dodatkiem TiO₂ (rutil), zaobserwowano wyraźny wzrost temperatur żelowania oraz ilości odparowanego rozpuszczalnika, prawdopodobnie wskutek dużej zawartości wody w nanonapełniaczu, która może inhibować żelowanie i powodować, że większa ilość styrenu odparowuje, zamiast wbudować się w strukturę lakieru.

Dla lakieru poliestroimidowego zakres temperatury żelowania po dodaniu nanonapełniaczy jest podobny jak dla lakieru w stanie wyjściowym i mieści się w zakresie od 100 – 190°C, z temperaturą maksymalną egzotermicznego efektu cieplnego 150°C.

Na rysunku 5.14 zestawiono zawartości części nietlotnych lakieru poliestrowego (PE, dwie różne partie lakieru), poliestroimidowego (PEI) i poliestroimidowego ekologicznego (PEI ekol.) wyjściowych i z różnymi nanonapełniaczami. Można zauważyć, że zawartość części nietlotnych lakieru PE i PEI z nanonapełniaczami rośnie w przypadku wprowadzenia nanokrzemionki i tlenku cynku, a maleje w przypadku zastosowania montmorylonitu i dwutlenku tytanu. Natomiast zawartość części nietlotnych praktycznie się nie zmienia dla kompozycji lakieru PE z sadzą oraz dla wszystkich kompozycji lakieru poliestroimidowego ekologicznego. Na rysunku 5.14 oznaczono literami *a*, *b*, *c*, *d*, *e* różne czasy stabilizacji kompozycji, przy czym *a* oznacza brak stabilizacji. Można więc wnioskować, że w przypadku braku stabilizacji kompozycji zawartość części nietlotnych również się nie zmienia (rys. 5.14). Wynika stąd, że dla pokazanych kompozycji z montmorylonitem i dwutlenkiem tytanu, jak również dla wszystkich kompozycji, w których nie stosowano stabilizacji, nie udało się uzyskać odpowiedniej struktury nanokompozytu. W niektórych przypadkach nanonapełniacze mogą wiązać się ze styrenem lub innym rozpuszczalnikiem reaktywnym, utrudniając w ten sposób sieciowanie; mogą też działać katalitycznie lub odwrotnie, inhibującąco. Inhibującąco może działać też obecność szczątkowej ilości wody.

Wykonane badania pokazały, że właściwości przetwórcze lakierów z nanonapełniaczami zmieniają się bardziej w przypadku uzyskania struktury nanokompozytu. Jednak zmiany te nie są istotne z punktu widzenia technologii impregnacji. Ze względu na wzrost lepkości wymagają one tylko dodatkowego rozcieńczenia. Zakres tempera-

tury żelowania nie zmienia się istotnie. Stwierdzono też, że NLN przechowywane w stanie ciekłym nie wykazują sedymentacji i żelują w podobnym czasie, jak lakiery wyjściowe.

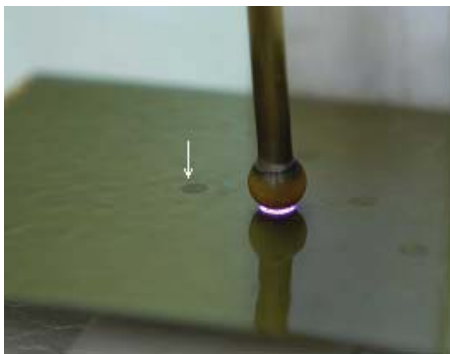


Rys. 5.14. Zawartość części nielotnych lakierów czystych PK-155 (PK), Termoimid (T) i Ekoimid (E) i z nanonapełniaczami. Oznaczenia czasów stabilizacji rosnących od *a* (brak stabilizacji) do *e*

5.2.3. Właściwości elektryczne i barierowe

Jeśli chodzi o właściwości elektryczne [65, 67, 68, 84, 86, 204, 205, 206], to przedstawiono wyniki badań takich właściwości NLN, jak:

- trwałość przy napięciu impulsowym o amplitudzie 1,1 kV i częstotliwości 20 kHz, przy którym w warunkach badań występują wyładowania niezupełne,
- napięcie przebicia oraz wytrzymałość elektryczna powłoki lakierowej na płytach stalowych w funkcji temperatury, wg PN-EN 60243-1,
- rezystywność skrośna i powierzchniowa w funkcji temperatury, wg IEC 60093,
- charakterystyka temperaturowa współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ oraz pojemności *C* przy częstotliwości 1 kHz i napięciu probierczym 1 V.

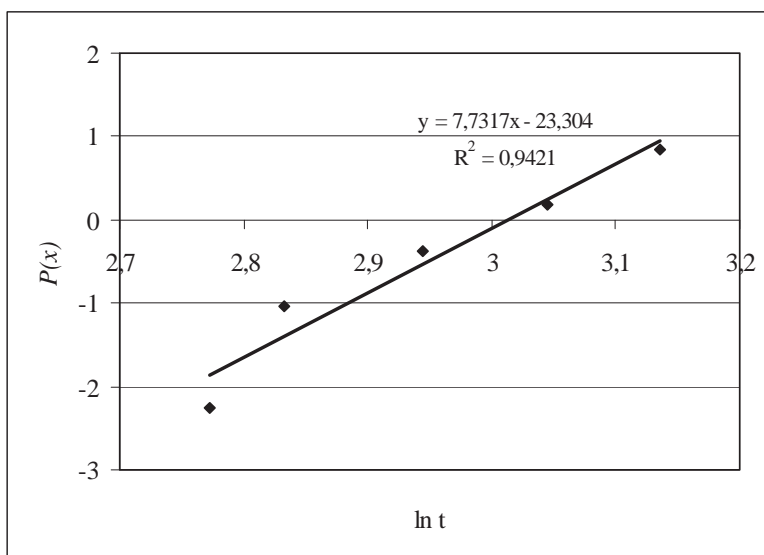


Rys. 5.15. Zdjęcie z pomiaru trwałości przy napięciu impulsowym (górna elektroda kulowa, dolna – płytka stalowa pokryta lakierem). Widoczne wyładowania niepełne oraz okrągłe ślady erozji na powierzchni lakieru po wcześniejszych narażeniach wyładowaniami niepełnymi

Dla wybranych NLN przedstawiono także pomiary właściwości antystatycznych oraz prądów termostymulowanych TSD.

Badania trwałości przy napięciu impulsowym 1,1 kV/20 kHz wykonano na płytkach stalowych pokrytych lakierem wyjściowym oraz NLN, stosując elektrodę górną kulową o średnicy 10 mm [60, 61, 65, 77, 82, 83, 84, 85, 86, 204, 205] (rys. 5.15).

Określono wartość trwałości dla prawdopodobieństwa 63,2% rozkładu Weibulla. Przykładowy wykres prawdopodobieństwa Weibulla dla trwałości t lakieru poliestroimidowego zawierającego 1% ZnO pokazano na rysunku 5.16 [82].



Rys. 5.16. Wykres prawdopodobieństwa Weibulla dla trwałości t lakieru poliestroimidowego zawierającego 1% ZnO [82]

W tabeli 5.2 przedstawiono trwałości 16. lakierów wyjściowych i z nanonapełniaczami [82]. Dodatkowo w tabeli podano również grubość powłoki (mediana z sześciu pomiarów, niepewność pomiarowa $\pm 2 \mu\text{m}$), napięcie przebicia (mediana z sześciu

TABELA 5.2

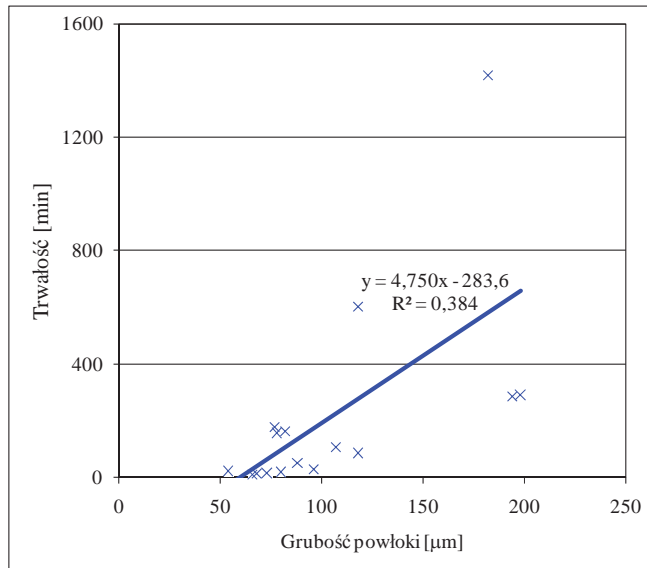
Trwałość przy napięciu impulsowym 1,1 kV/20 kHz, napięcie przebicia i wytrzymałość elektryczna dla lakierów na bazie poliestru (PE) oraz poliestroimidu (PEI) wyjściowych i z nanonapełniaczami, uszeregowane wg wzrastającej grubości powłoki. Litera *b*, *c*, *d*, *e*, *f* oznaczają różne czasy stabilizacji

Lp.	Kompozycja lakierowa	Grubość powłoki [μm]	Trwałość przy nap. impuls [min]	Napięcie przebicia [kV]	Wytrzymałość elektryczna [kV/mm]
1.	PE+1% TiO ₂ (rutyl), e	54	22	6,7	128
2.	PE	66	10	6,5	99
3.	PE+1,5%MMT, e	68	14	7,7	111
4.	PE+3 %MMT, e	73	15	8,5	117
5.	PEI+1,5% SiO ₂ , c	77	176	7,5	93
6.	PEI+1,5% SiO ₂ , b	78	156	7,7	98
7.	PEI+1% ZnO	80	19	5,9	75
8.	PEI+1% TiO ₂ (rutyl), e	82	161	7,9	92
9.	PEI+1% TiO ₂ (anataz), e	88	50	8,3	96
10.	PEI	96	28	7,5	77
11.	PE+1,5%SiO ₂ , d	107	107	9,9	92
12.	PE+1,5%SiO ₂ , e	118	86	9,6	83
13.	PEI+1,5% SiO ₂ , e	118	602	10,7	93
14.	PEI+1,5% SiO ₂ , f	182	1417	12,2	69
15.	PE+1,5%SiO ₂ , c	194	285	15,7	81
16.	PE+1,5%SiO ₂ , b	198	290	14,8	74

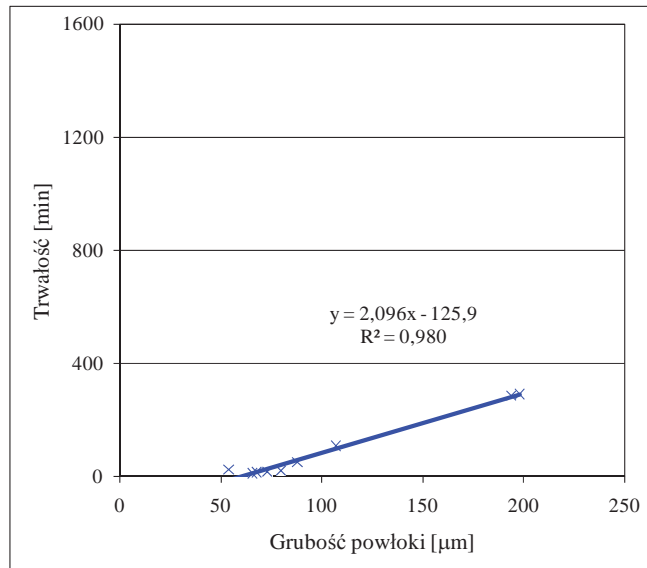
pomiarów, niepewność pomiarowa $\pm 0,2$ kV) oraz wytrzymałość elektryczną (mediana z sześciu pomiarów, niepewność pomiarowa ± 5 kV/mm). Ponieważ dla różnych kompozycji uzyskiwano różne grubości powłok, co wpływa na badane właściwości, dlatego do analizy wyników zastosowano opracowaną metodę własną [74]. Zakłada ona, że wartości trwałości przy napięciu impulsowym są skorelowane liniowo z grubością powłoki. Niewątpliwie zależą też od cech materiałowych powłoki, które mogą w nanokompozytach zmieniać się skokowo. Po odrzuceniu pewnych wartości trwałości związanych ze zmianą cech materiałowych, zależność powinna więc być liniowa (wysoki współczynnik korelacji). Na rysunku 5.17a pokazano zależność trwałości przy napięciu impulsowym od grubości powłoki. Stwierdzono niski współczynnik korelacji liniowej (0,62). Metodą prób odrzucono wyniki odbiegające od liniowości przyjmując, że dotyczą one zmienionych cech materiałowych. Wykres 5.17b pokazuje, że po odrzuceniu sześciu wyników uzyskuje się współczynnik korelacji liniowej aż 0,99. Na tej podstawie wywnioskowano, że skokowy wzrost trwałości (charakterystyczny dla nanokompozytów) uzyskano głównie dla wersji lakierów z nanokrzemionką oraz dwutlenkiem tytanu (rutylem) (tab. 5.2).

Analizując pozostałe właściwości można zauważyć, że napięcie przebicia rośnie z grubością powłoki (współczynnik korelacji liniowej 0,95) natomiast wytrzymałość elektryczna maleje (współczynnik korelacji liniowej -0,65). Nie stwierdzono tu poprawy doraźnej wytrzymałości elektrycznej po wprowadzeniu nanonapełniaczy, ani jej korelacji z trwałością przy napięciu impulsowym.

a)



b)

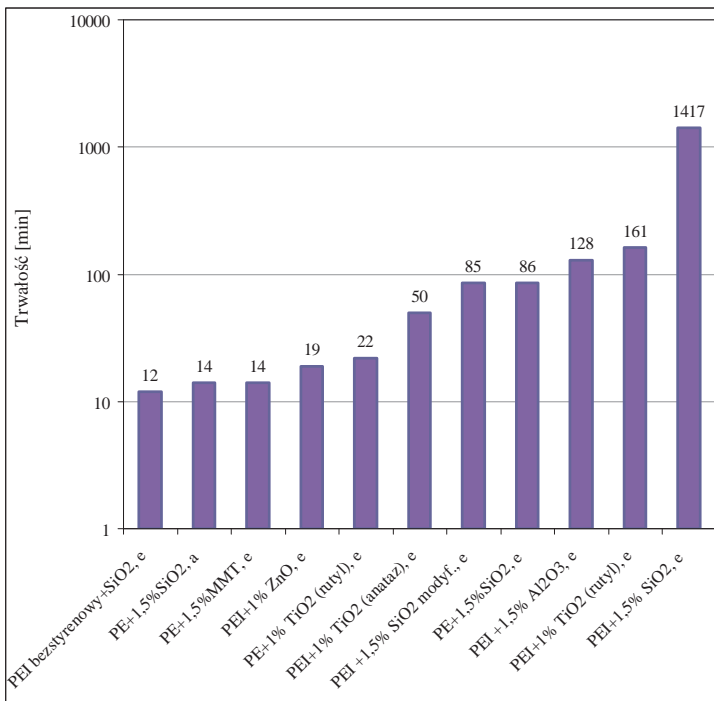


Rys. 5.17. Trwałość przy napięciu impulsowym w funkcji grubości powłoki: a) dla 16. próbek lakierów wyjściowych oraz z nanonapełniaczami b) po wyeliminowaniu 6. próbek nanokompozytowych wykazujących skokowy wzrost trwałości

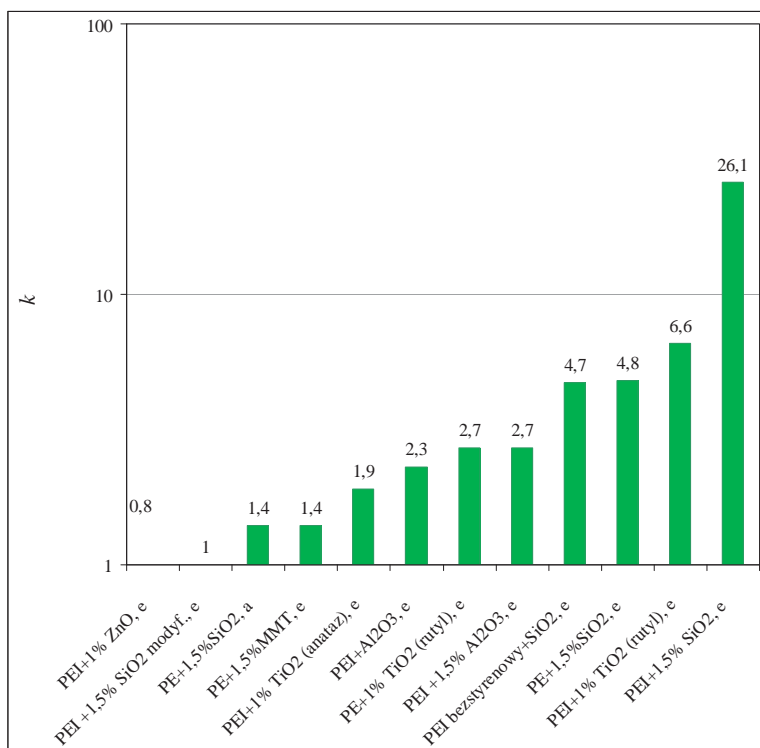
Dla lakierów wyjściowych trwałość przy napięciu impulsowym 1,1 kV/20 kHz wynosi około 10 minut dla poliestru i około 30 minut dla poliestroimidu (tab. 5.2).

Uzyskane trwałości dla różnych wersji lakierów z nanonapełniaczami pokazano na rysunku 5.18. Zdecydowanie najlepszą trwałość uzyskano dla NLN na bazie poliestroimidu z nanokrzemionką płomieniową. Znaczną poprawę odporności na wyładowania niezupełne, występujące przy napięciu impulsowym, uzyskano także dla innych lakierów z tlenkiem tytanu i tlenkiem glinu. Można zauważyć, że lakier PE z nanokrzemionką oznaczony jako wersja *a* (bez stabilizacji kompozycji) nie wykazuje poprawy trwałości.

Aby porównywać trwałości, eliminując wpływ grubości uzyskiwanych powłok lakierowych, wprowadzono współczynnik krotności trwałości k . Określano go w następujący sposób: obliczano współczynnik lakieru z nanonapełniaczem dzieląc trwałość t przez grubość powłoki d (t/d) i dzielono go przez współczynnik dla lakieru wyjściowego (t_0/d_0). Wartości współczynników k pokazano na rysunku 5.19. Można zauważyć, że wpływ na odporność na wyładowania niezupełne ma nie tylko rodzaj nanonapełniacza ale również rodzaj modyfikowanego lakieru. Najwyższą trwałość (ponad 26-krotnie wyższą niż dla lakieru wyjściowego) uzyskano dla lakieru poliestroimidowego z nanokrzemionką. Również wysoką krotność (od 4,4 do 6,6 wykazuje lakier poliestrowy i poliestroimidowy bezstyrenowy z nanokrzemionką oraz lakier poliestroimidowy z dwutlenkiem tytanu w formie rutyłu. Natomiast efektu poprawy trwałości nie uzyskano, dodając tlenek cynku ($k = 0,8$), nanokrzemionkę modyfikowaną powierzchniowo ($k = 1$), montmorylonit ($k = 1,4$) oraz w przypadku braku stabilizacji kompozycji ($k = 1,4$).



Rys. 5.18. Trwałości różnych kompozycji lakierów z nanonapełniaczami przy narażeniu napięciem impulsowym 1,1 kV/20 kHz



Rys. 5.19. Obliczone współczynniki krotności k trwałości przy napięciu impulsowym

TABELA 5.3

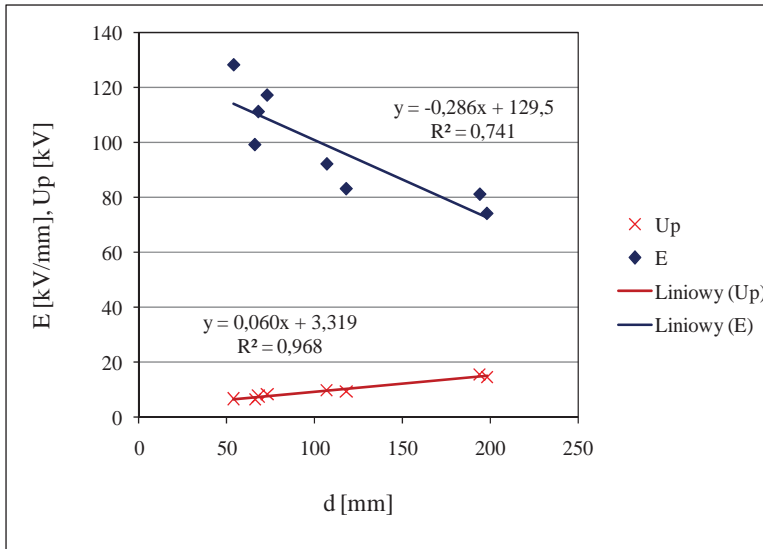
Trwałość przy napięciu impulsowym 1100 V/20 kHz, napięcie przebicia i wytrzymałość elektryczna dla lakierów poliestrowych z nanonapełniaczem przewodzącym Ag

Lp.	Kompozycja lakierowa	Grubość powłoki [mm]	Trwałość przy nap impuls [min]	Napięcie przebicia [kV]	Wytrzymałość elektryczna [kV/mm]
1	PE	56	7	6,3	111,8
2	PE+1,3% Ag	63	12	6,0	92,9
3	PE+6,1% Ag	55	0	0	0
4	PE+6,1% Ag+0,2% SiO ₂	74	27	2,8	38,0

Wyniki badań trwałości przy napięciu impulsowym dla lakieru z nanonapełniaczem przewodzącym, na przykładzie lakieru poliestrowego z nanosrebrem, pokazano w tabeli 5.3. Po dodaniu 1,3% Ag właściwości elektryczne praktycznie się nie zmieniają, natomiast dodatek 6,1% Ag powoduje już zwarcie przy próbie napięciem zarówno sinusoidalnym, jak i impulsowym. Co ciekawe, jak pokazano dalej, próbka zawierająca

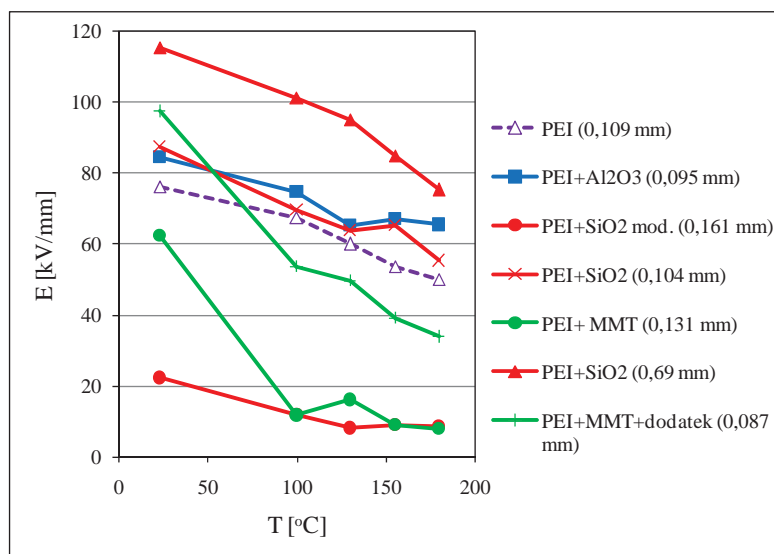
6,1% Ag wykazuje nadal wysoką rezystywność skrośną mierzona napięciem stałym 100 V (rys. 5.22a). Można więc sądzić, że te właściwości elektryczne silnie zależą od poziomu napięcia probierczego. Dodanie mieszaniny nanonapełniaczy 6,1%Ag+0,2%SiO₂ (mimo bardzo małej ilości krzemionki) powoduje wzrost trwałości przy napięciu impulsowym oraz wytrzymałości elektrycznej w stosunku do kompozycji zawierającej 6,1% Ag.

Wytrzymałość elektryczna oraz napięcie przebicia powłoki lakierowej również zależą od grubości powłoki (rys. 5.20). Na przykład współczynnik korelacji liniowej (dla danych z tabeli 5.2) między grubością a napięciem przebicia oraz wytrzymałością elektryczną dla lakieru poliestrowego wynosi odpowiednio 0,98 oraz -0,86. Ujemny współczynnik korelacji liniowej dla wytrzymałości elektrycznej potwierdza, że wytrzymałość elektryczna przy elektrycznym mechanizmie przebicia zmniejsza się ze zwiększeniem grubości dielektryka stałego [145].



Rys. 5.20. Zależność napięcia przebicia i wytrzymałości elektrycznej od grubości powłoki dla lakieru poliestrowego z nanonapełniaczami

Rysunek 5.21 przedstawia wytrzymałość elektryczną w funkcji temperatury dla wybranych NLN na bazie lakieru poliestroimidowego zawierającego nanoproszki SiO₂, SiO₂ modyfikowany powierzchniowo (SiO₂ mod.), montmorylonit (MMT), montmorylonit z dodatkiem antyflotacyjnym (MMT+dodatek) oraz Al₂O₃. W nawiasach podano uzyskane grubości powłok lakierowych. Można stwierdzić, że pewną poprawę wytrzymałości elektrycznej uzyskano dla nanokrzemionki oraz Al₂O₃ (rys. 5.21.). W przypadku MMT można zauważyć korzystny wpływ dodatku antyflotacyjnego. Natomiast nanokrzemionka modyfikowana powierzchniowo powoduje wyraźne pogorszenie właściwości.

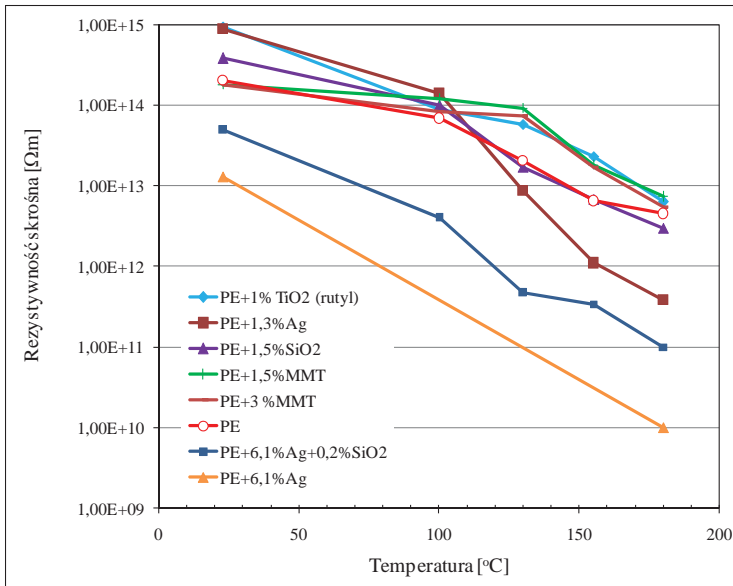


Rys. 5.21. Zależność wytrzymałości elektrycznej od temperatury dla lakieru poliestroimidowego PEI z nanonapełniaczami (w nawiasach podano grubości powłok)

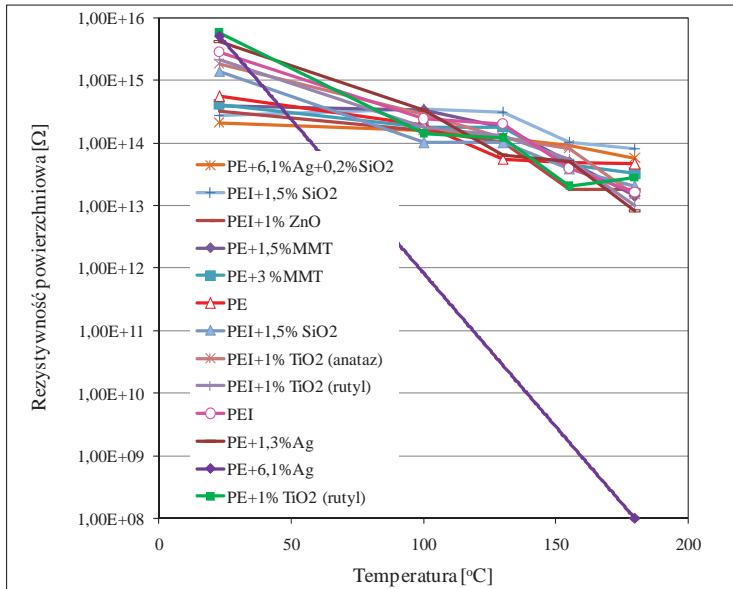
Wyniki badań rezystywności skrośnej i powierzchniowej w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 5.22a – dla lakieru PE i 5.22b – dla lakierów PE i PEI [58, 59]. Rezystywność skrośna lakierów z nanonapełniaczami (poza kompozycjami z nanosrebrem) w temperaturze otoczenia jest w granicach $10^{13} - 10^{14} \Omega\text{m}$, a w temperaturze 180°C spada do $10^{11} - 10^{13} \Omega\text{m}$. Najniższe wartości wykazują kompozycje zawierające 6,1% nanosrebra a także mieszaninę nanonapełniaczy 6,1% i 0,2% nanokrzemionki (rys. 5.22a). Można stwierdzić, że wprowadzenie do lakieru nanocząstek nieprzewodzących nie zmienia w sposób istotny rezystywności skrośnej. Inaczej jest w przypadku nanosrebra, gdzie dla kompozycji zawierającej nanosrebro w ilości 6,1% wagowo oraz 6,1% nanosrebra i niewielką ilość – 0,2% nanokrzemionki stwierdzono obniżenie rezystywności o dwa rzędy. Wzrost rezystywności przy ilości 1,3% można tłumaczyć efektem blokady Coulombowskiej [185].

Rezystywność powierzchniowa lakierów z nanonapełniaczami (poza kompozycjami z nanosrebrem) w temperaturze otoczenia wynosi $10^{14} - 10^{15}$, natomiast $10^{13} \Omega$ w temperaturze 180°C (rys. 5.22b). Nanonapełniacze nieprzewodzące również nie wpływają w istotny sposób na rezystywność. Podobnie jest w przypadku lakieru zawierającego mieszaninę nanonapełniaczy 6,1% Ag i tylko 0,2% SiO_2 . Natomiast lakier zawierający 1,3% nanosrebra wykazuje nieco obniżoną rezystywność powierzchniową, a lakier z 6,3% nanosrebra ma wyraźnie obniżoną rezystywność powierzchniową (z 10^{15} aż do $10^8 \Omega$) ale tylko w podwyższonej temperaturze.

a)



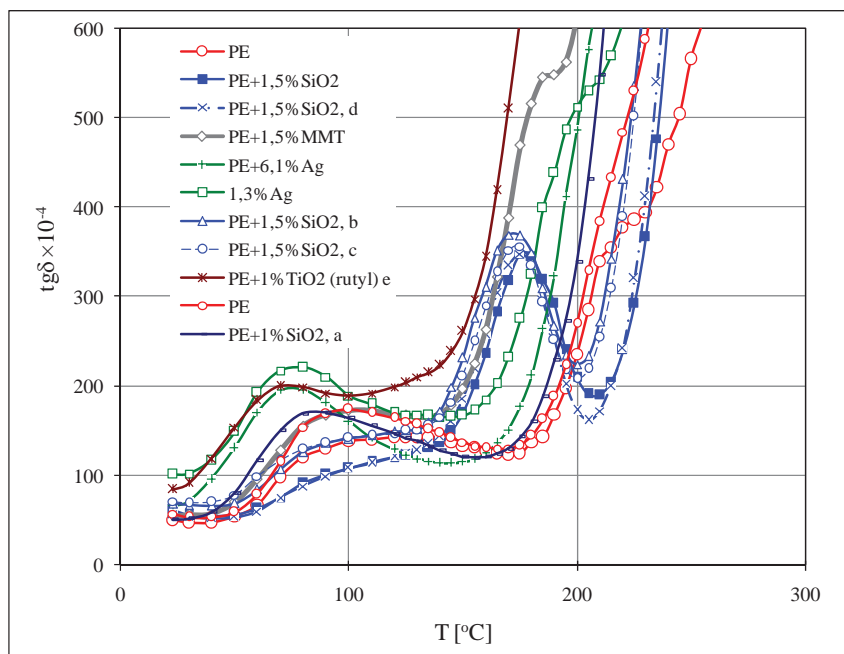
b)



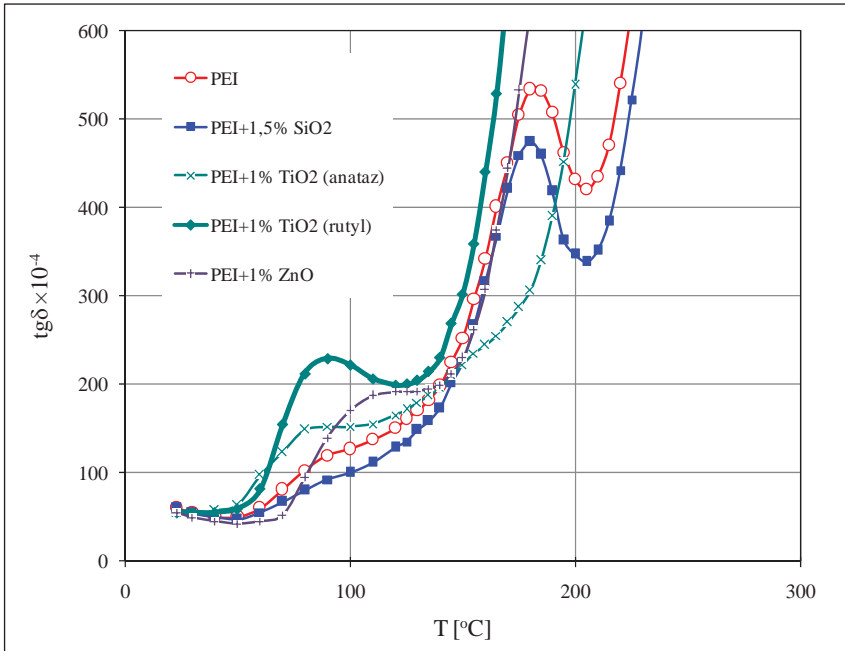
Rys. 5.22a. Rezystywność w funkcji temperatury lakierów wyjściowych i z nanonapełniaczami: a) rezystywność skrośna lakierów poliestrowych (PE), b) rezystywność powierzchniowa lakierów poliestrowych (PE) oraz poliestroimidowych (PEI)

Temperatury, w których przebiegi charakterystyk temperaturowych $\text{tg}\delta$ zaczynają rosnąć, co jest związane z temperaturą zeszklenia i początkiem strat dipolowych, przesuwają się o 10°C dla wszystkich kompozycji lakieru PEI oraz PE z nanokrzemionką o odpowiednim czasie stabilizacji (rys. 5.23 i 5.24) [59, 60, 86]. Może to świadczyć o podwyższeniu temperatury zeszklenia oraz o zwiększonej ciepłoodporności, w związku z powstawaniem dodatkowych wiązań sieciujących. Jednocześnie wszystkie kompozycje PE z nanokrzemionką (poza wersją *a*) wykazują dodatkowy pik w temperaturze 175°C , związany prawdopodobnie z powstaniem dodatkowych wiązań polarnych (rys. 5.23). Temperatury, przy której rozpoczynają się straty przewodnościowe przesuwają się o $25 - 30^\circ\text{C}$. Charakterystyki temperaturowe $\text{tg}\delta$ kompozycji na bazie lakieru PEI nie wykazują dodatkowego pik (rys. 5.24). Natomiast dla wersji zarówno PE jak i PEI z montmorylonitem, tlenkiem cynku, dwutlenkiem tytanu oraz nanosrebrem charakterystyki $\text{tg}\delta$ są przesunięte w kierunku niższych temperatur w stosunku do lakierów wyjściowych, co może być związane z ich niewłaściwym sieciowaniem i pogorszeniem właściwości cieplnych i dielektrycznych.

Poniżej przedstawiono wyniki badań właściwości antystatycznych lakierów elektroizolacyjnych, które mogą być istotne nie tylko ze względu na osadzanie się pyłów, ale również mogą mieć wpływ na rozkład pola elektrycznego [58, 59, 80]. Pomiar właściwości antystatycznych polegał na obserwacji szybkości rozpraszania ładunku (jego zaniku w funkcji czasu), wytworzonego na powierzchni badanego materiału za pomocą wyładowania koronowego.



Rys. 5.23. Charakterystyki temperaturowe $\text{tg}\delta$ lakieru poliestrowego PE wyjściowego oraz z różnymi nanonapelnicznymi i czasami stabilizacji



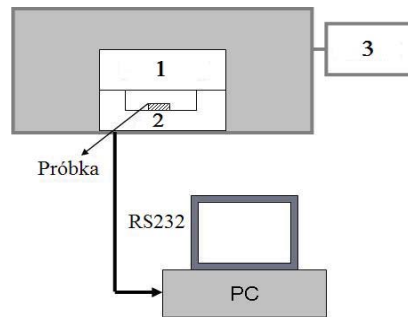
Rys. 5.24. Charakterystyki temperaturowe $tg\delta$ lakieru poliestroimidowego PEI wyjściowego oraz z różnymi nanonapełniaczami

Na rysunku 5.25 przedstawiono schemat blokowy stanowiska pomiarowego do badania właściwości antystatycznych, w skład którego wchodzi:

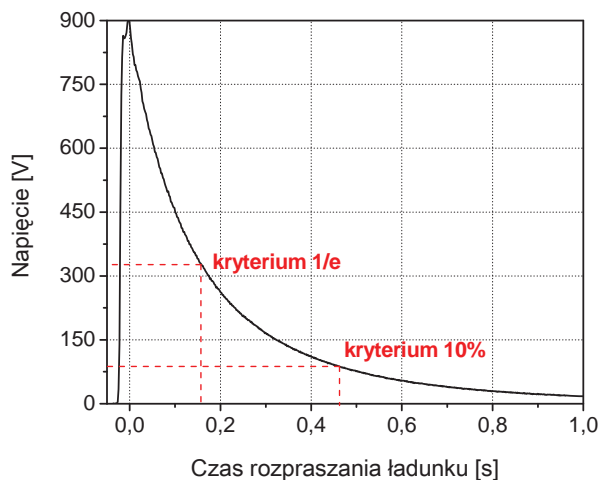
1. Miernik natężenia pola elektrostatycznego służący do pomiaru zaniku ładunku elektrycznego.
2. Układ z klatką Faraday'a, w której umieszczone są próbki.
3. Układ złożony z komory pomiarowej i regulatorów wilgotności oraz temperatury.

Do oceny możliwości rozpraszania ładunku elektrostatycznego z powierzchni materiału stosuje się dwa kryteria (rys. 5.26):

- kryterium 1/e, kiedy czas zaniku jest mierzony do 1/e początkowej wartości szczytowej,
- kryterium 10%, kiedy czas zaniku jest mierzony do 10% początkowej wartości szczytowej.

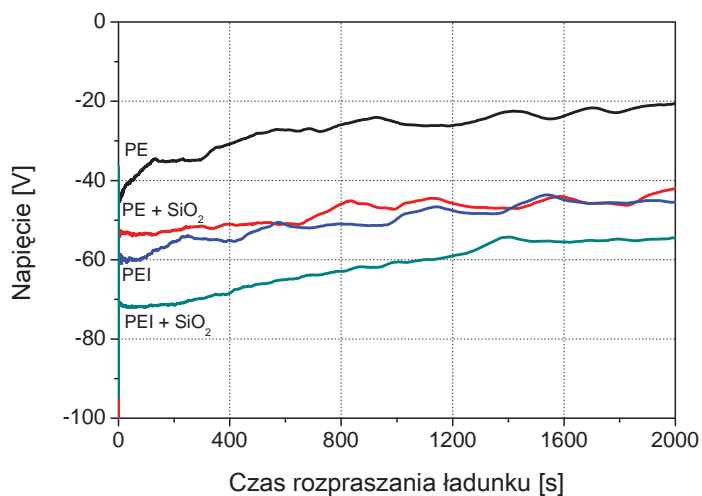


Rys. 5.25. Schemat blokowy stanowiska pomiarowego do badania właściwości antystatycznych

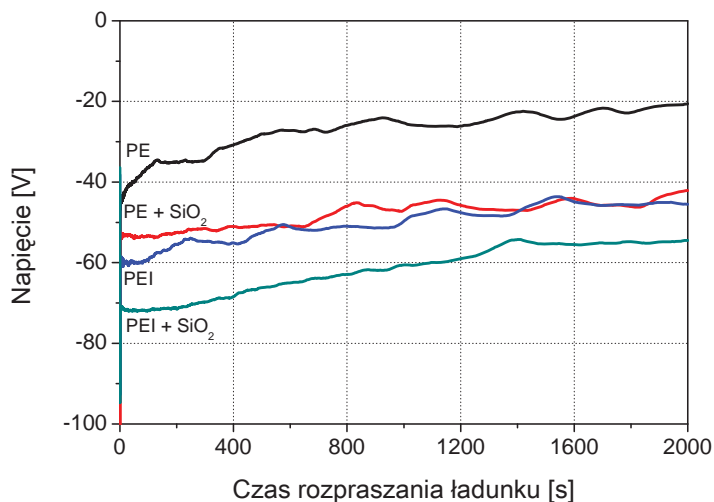


Rys. 5.26 Przykładowa charakterystyka ładunku elektrostatycznego w funkcji jego czasu zaniku dla polaryzacji dodatniej z zaznaczonymi kryteriami 1/e oraz 10%

W przedstawionych badaniach czas nanoszenia ładunku wyładowaniem koronowym 5 kV, dodatnim i ujemnym, wynosił 20 ms. W tabeli 5.4 pokazano wartości czasu zaniku ładunku dla kryterium 1/e dla lakierów PE i PEI wyjściowych, a także zawierających hydrofilową nanokrzemionkę płomieniową i nanosrebro. Przykładowe krzywe zaniku napięcia dla polaryzacji ujemnej przedstawiono na rysunkach 5.27 i 5.28.



Rys. 5.27. Zanik napięcia w funkcji czasu dla lakierów PE i PEI wyjściowych oraz z 1,5% nanokrzemionki, napięcie koronowe 5 kV, polaryzacja ujemna



Rys. 5.28. Zanik napięcia w funkcji czasu dla lakieru PE wyjściowego oraz z 1,3% nanosrebra i z 1,5% nanokrzemionki, napięcie koronowe 5 kV, polaryzacja ujemna

Stwierdzono, że całkowity ładunek transferowany do próbki przy wyładowaniu koronowym ujemnym jest znacznie wyższy niż w przypadku korony dodatniej, a w badanych lakierach ładunek rozprasza się znacznie szybciej przy polaryzacji dodatniej (tab. 5.4).

TABELA 5.4

Wartości czasu zaniku ładunku (czas do osiągnięcia 1/e początkowej wartości szczytowej) dla lakieru PE i PEI wyjściowych i modyfikowanych nanokrzemionką i nanosrebrem

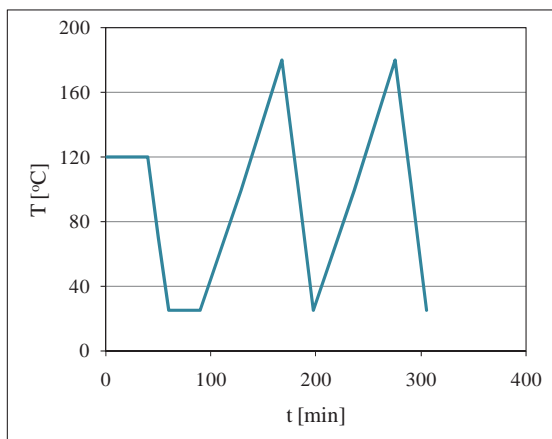
Rodzaj kompozycji	Czas zaniku [s]		Ładunek [nC]	
	Polaryzacja ujemna	Polaryzacja dodatnia	Polaryzacja ujemna	Polaryzacja dodatnia
PE + 1,3% Ag	2,64	0,13	-68,03	15,31
PE	1,19	0,18	-70,17	16,53
PE + 1,5% SiO ₂	769,1	415,6	-70,46	18,76
PEI	2724	221,8	-69,43	16,77
PEI + 1,5% SiO ₂	>5000	949,1	-68,17	17,90

Można zauważyć, że najlepszą zdolność odprowadzania ładunku wykazuje kompozycja PE z nanosrebrem przy polaryzacji dodatniej. Natomiast dodanie nanokrzemionki do obu lakierów powoduje znaczne pogorszenie właściwości antystatycznych; czasy zaniku ładunku są wielokrotnie dłuższe niż dla lakierów wyjściowych (tab. 5.4). Przyczyną może być powstawanie głębokich stanów pułapkowych jak również efekt barierowy. Lakier poliestrowy PE rozprasza ładunek znacznie lepiej niż

lakier poliestroimidowy PEI (rys. 5.27). Może to mieć związek z jego inną budową chemiczną (brak wiązań imidowych). Można stwierdzić, że wprowadzenie bardzo małej ilości nanosrebra do lakieru poprawia jego zdolność do odprowadzania ładunku, natomiast dodanie nanokrzemionki znacznie pogarsza właściwości antystatyczne.

Badania termostymulowanej depolaryzacji TSD dla próbek lakieru poliestroimidowego PEI wyjściowego oraz NLN z hydrofilową nanokrzemionką płomieniową wykonano na próbkach lakieru nałożonego na płytkę metalową z napyłonymi elektrodami srebrnymi [81, 85]. Próbki podgrzewano do temperatury polaryzacji 120°C. W momencie osiągnięcia tej temperatury na 40 minut włączano stałe napięcie polaryzujące (200 V), które powoduje orientację dipoli i przemieszczanie ładunków swobodnych. Następnie próbkę schładzano przez 20 minut do temperatury otoczenia w polu elektrycznym „zamrażając” polaryzację, po czym odłączano napięcie, powodując natychmiastowy zanik polaryzacji elektronowej, atomowej i jonowej. W celu eliminacji stanów przejściowych próbkę zwierano przez 30 minut. Następnie temperaturę podnoszono do 180°C z prędkością 2°C/min i mierzono prąd depolaryzacji. Pomiarów prądów TSD wykonywano dwukrotnie otrzymując krzywe TSD1 i TSD2. Przebiegi prądów TSD1 i TSD2 odejmowano, w celu eliminacji pozostałego ładunku swobodnego.

Przebieg temperatury w czasie pomiarów TSD przedstawiono na diagramie (rys. 5.29).



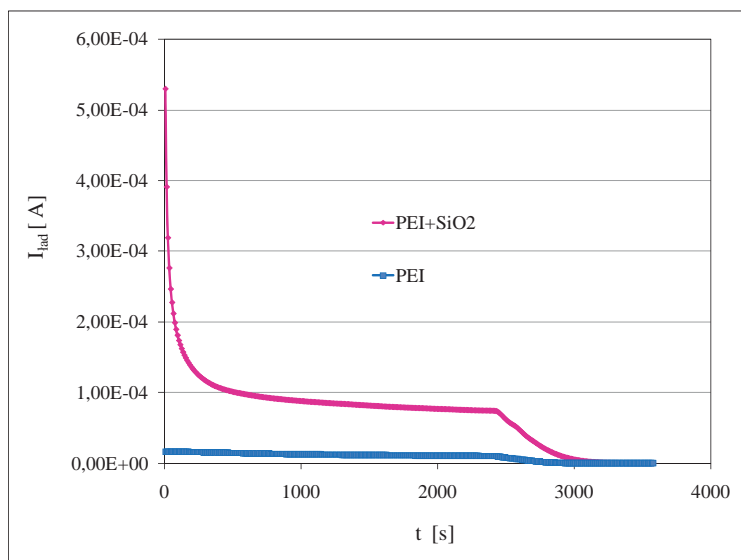
Rys. 5.29. Przebieg temperatury w czasie pomiarów TSD

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.5. oraz na rysunkach 5.30 i 5.31.

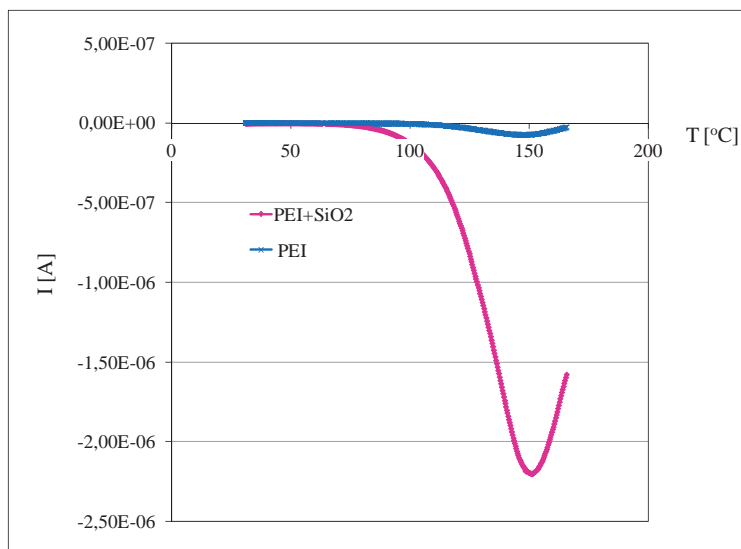
TABELA 5.5

Temperatura pików TSD i maksymalny prąd pików dla próbek PEI oraz PEI+SiO₂

	Napięcie polaryzacji 200 V	
	Temperatura pików TSD [°C]	Prąd max. pików TSD [A]
PEI	148	$-7,6 \times 10^{-8}$
PEI+1,5% SiO ₂	151	$-2,2 \times 10^{-6}$



Rys. 5.30. Prąd ładowania w funkcji czasu dla próbek lakieru PEI oraz PEI+SiO₂



Rys. 5.31. Porównanie prądów TSD w funkcji temperatury dla próbek lakieru PEI oraz PEI+SiO₂

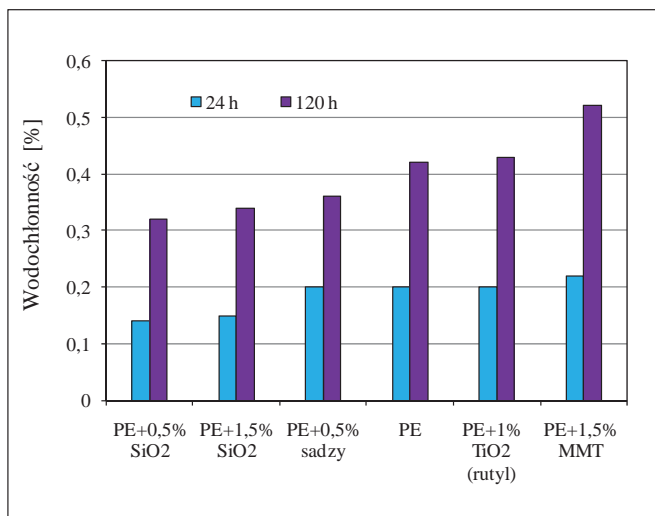
Stwierdzono, że dla próbki z nanokrzemionką prąd ładowania jest o 1 rząd wyższy (rys. 5.30), a prąd depolaryzacji 30 razy wyższy (rys. 5.31, tab. 5.5.) w stosunku do próbki wyjściowej. Również prąd powtórnej depolaryzacji, związany z dryftem ładunków swobodnych, jest znacznie wyższy dla próbki z nanonapełniaczem. Może to świadczyć o występowaniu w nanokompozycie większej wolnej przestrzeni ułatwiającej ruch ładunków. Dla próbki nanokompozytowej pik TSD występuje w temperaturze o 3°C wyższej niż dla wyjściowej, co może mieć związek z jej nieco wyższą ciepłoodpornością.

Podsumowując wyniki badań elektrycznych NLN można zauważyć, że:

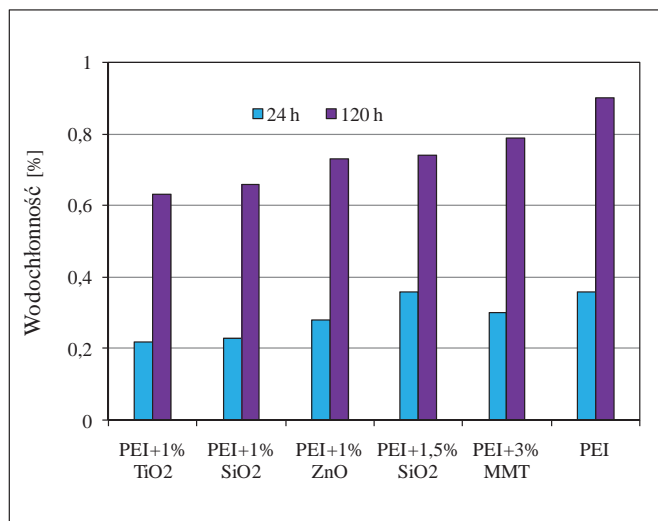
1. Najwyższą odporność na wyładowania niezupełne, pochodzące od przekształtnika PWM, uzyskano dla lakierów z hydrofilową nanokrzemionką płomieniową, przy zastosowaniu opracowanej metody otrzymywania NLN. Odporność jest od około 5 do 26 razy wyższa, w porównaniu do trwałości lakierów wyjściowych. Pewną poprawę uzyskano również po dodaniu dwutlenku tytanu w formie rutylu oraz tlenku glinu (rys. 5.19);
2. Wprowadzenie do lakieru nanonapełniaczy nieprzewodzących nie zmienia w sposób istotny rezystywności skrośnej i powierzchniowej. Pewne obniżenie rezystywności w podwyższonej temperaturze występuje natomiast przy dodatku nanosrebra (rys. 5.22a i 5.22.b);
3. Uzyskano nieznaczną poprawę wytrzymałości elektrycznej dla NLN z nanokrzemionką oraz Al_2O_3 (rys. 5.21);
4. Dla NLN z nanokrzemionką charakterystyki temperaturowe $tg\delta$ są przesunięte o 10°C w kierunku wyższych temperatur, co może być związane ze zwiększeniem ciepłoodporności. NLN na bazie lakieru poliestrowego wykazują dodatkowe maksimum w temperaturze 175°C, związany prawdopodobnie z powstaniem dodatkowych wiązań polarnych (rys. 5.23);
5. Wprowadzenie bardzo małej ilości nanosrebra do lakieru może poprawić jego zdolność do rozpraszania ładunku, natomiast dodanie nanokrzemionki znacznie pogarsza właściwości antystatyczne (rys. 5.28);
6. Badania TSD wykazały znacznie większe prądy depolaryzacji dla NLN z nanokrzemionką w porównaniu z lakierem wyjściowym, co może świadczyć o występowaniu w nanokompozycie większej wolnej przestrzeni (rys. 5.31).

Właściwości barierowe oceniano na podstawie porównawczych badań wodochłonności lakierów wyjściowych i NLN wg PN-EN ISO 62:2002. Przykładowe wyniki wodochłonności po 24 h oraz po 120 h zanurzenia w wodzie dla lakieru poliestrowego PE i poliestroimidowego PEI przedstawiono na rysunkach 5.32 – 5.35 [61, 65, 67, 68, 82, 83, 84, 87, 206].

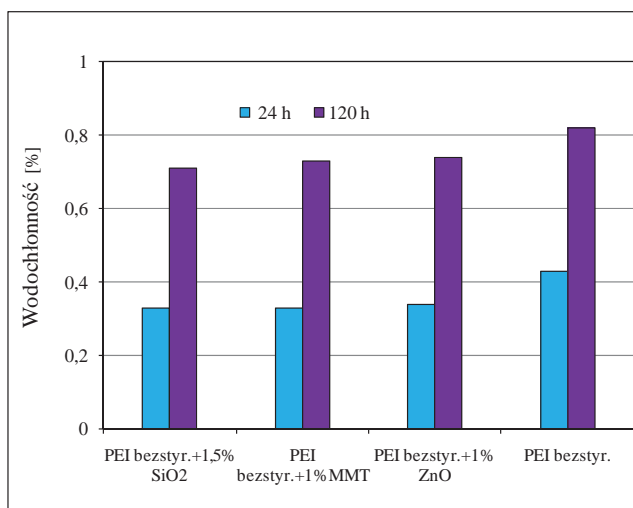
W przypadku lakierów nanokompozytowych NLN wodochłonność na ogół obniża się wskutek właściwości barierowych (efekt labiryntu). Natomiast w wersjach lakierów, w których nieprawidłowo przebiegały procesy wytwarzania nanokompozytu, wodochłonność wzrasta, np. dla jednej z wersji lakieru PE zawierającego MMT (rys. 5.32) oraz dla lakieru PEI silikonowanego zawierającego nanokrzemionkę modyfikowaną (rys. 5.35). W tym ostatnim przypadku znaczny wzrost chłonności wody spowodowany był spęcherzeniem lakieru.



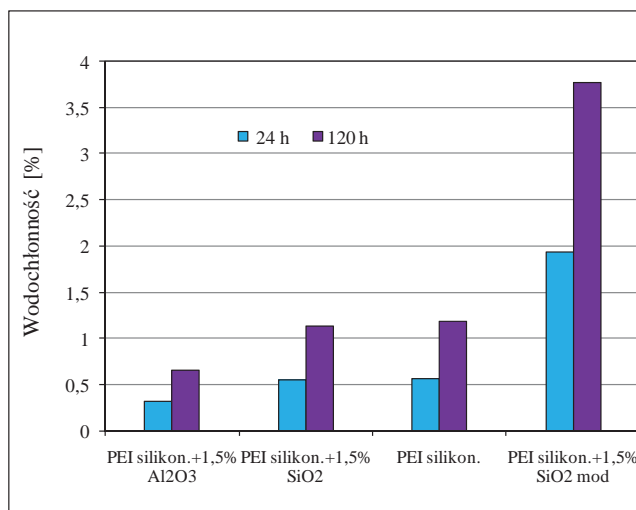
Rys. 5.32. Wodochłonność lakieru PE wyjściowego oraz z nanonapełniaczami, po 24 h i 120 h w wodzie



Rys. 5.33. Wodochłonność lakieru PEI wyjściowego oraz z nanonapełniaczami, po 24 h i 120 h w wodzie



Rys. 5.34. Wodochłonność lakieru PEI bezstyrenowego wyjściowego oraz z nanonapełniaczami, po 24 h i 120 h w wodzie



Rys. 5.35. Wodochłonność lakieru PEI silikonowanego wyjściowego oraz z nanonapełniaczami, po 24 h i 120 h w wodzie

5.2.4. Właściwości cieplne i mechaniczne

Od nanokompozytów oczekuje się przede wszystkim poprawy **właściwości mechanicznych**. Pierwszy nanokompozyt polimerowy, wytworzony w firmie Toyota, został opracowany, w celu uzyskania lekkiego tworzywa o poprawionej wytrzymałości mechanicznej. Dla lakierów nasycających istotna jest siła wiążąca lakieru, którą według EN 61033, bada się mierząc maksymalną siłę przy zginaniu na próbkach w postaci cewek cylindrycznych wykonanych z przewodu emaliowanego, nasyconych badanym lakierem. Siła wiążąca wg normy, to wartość siły potrzebnej do rozdzielenia powierzchni sklejonych zwoi. Siła wiążąca decyduje o związaniu uzwojenia podlegającego podczas pracy silnika drganiom, a w wirnikach – również sile odśrodkowej. Szczególnie istotna jest w silnikach wysokoobrotowych (o prędkościach od kilkunastu tysięcy obrotów/min nawet do kilkuset tysięcy obrotów/min [34]), w których uzwojenie może wysunąć się ze żłobka.

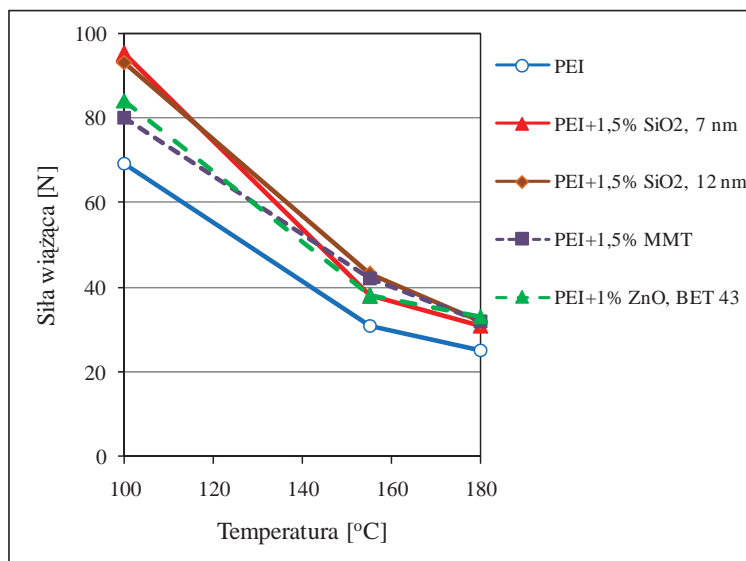
Na rysunkach 5.36 – 5.37 pokazano wpływ dodatku różnych nanonapełniaczy na siłę wiążącą lakieru w podwyższonych temperaturach. Widać, że siła wiążąca dla NLN poliestrowych i poliestroimidowych wzrasta o około 20 – 30% (przy niepewności pomiarowej względnej poniżej 10%) w stosunku do lakierów wyjściowych. Aby uzyskać poprawę tej właściwości w przypadku większych cząstek napełniacza (np. w przypadku krzemionki o średnim rozmiarze ziaren 400 nm) należy dodać ich większą ilość (rys. 5.36b). Na rysunku 5.37a pokazano przykład wersji lakierów PEI zawierających MMT oraz Al_2O_3 , których dodatek w tym przypadku spowodował nieprawidłowy przebieg procesu żelowania lakieru i w konsekwencji pogorszenie siły wiążącej. Na ogół wprowadzenie nanonapełniaczy do lakieru powoduje wzrost siły wiążącej o 20% – 50%, nawet dla wersji, w których nie uzyskano poprawy innych właściwości i w których uzyskanie struktury nanokompozytu jest wątpliwe (rys. 5.37b) [60, 61, 65, 67, 68, 71, 77, 82, 83, 86, 87, 204, 205, 206].

Właściwości cieplne NLN oceniano na podstawie badań termooanalitycznych. Jako miarę stabilności termicznej przyjmuje się często temperaturę, określaną z krzywej TG, w której zostaje osiągnięty 5% ubytek masy (w odniesieniu do masy początkowej). Jest to tak zwana temperatura początku rozkładu $T_{5\%}$. Przykładowe wartości uzyskanych temperatur początku rozkładu prezentuje tabela 5.6. Temperatura $T_{5\%}$ dla NLN jest wyraźnie wyższa (o 5 – 40°C), niż dla lakierów wyjściowych, szczególnie dla wersji z nanokrzemionką. Można zauważyć, że wzrost ten jest wyższy dla lakieru poliestrowego, który ma niższą klasę ciepłoodporności (155) niż poliestroimidowy (180).

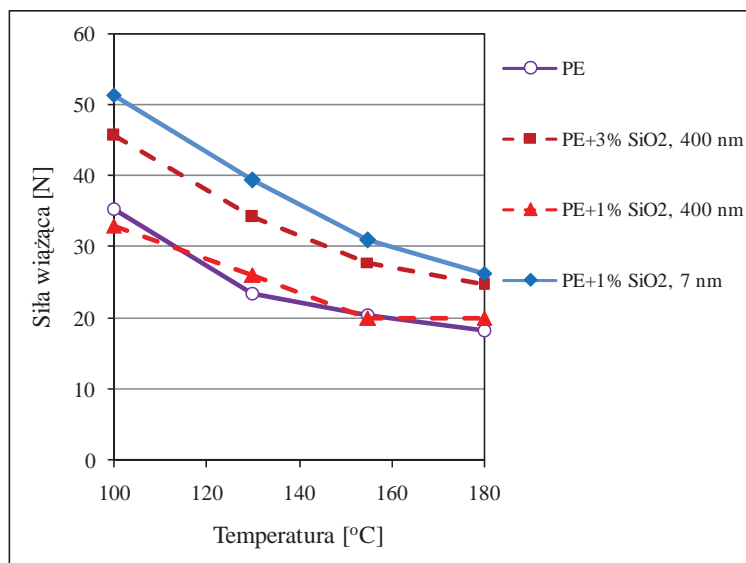
Wstępne badania starzenia cieplnego lakieru poliestroimidowego z nanokrzemionką wykazały wzrost ciepłoodporności o prawie 10°C.

O wzroście ciepłoodporności NLN mogą świadczyć również charakterystyki temperaturowe tgδ, przesunięte w kierunku wyższych temperatur o 5 – 25 °C (rys. 5.23 i 5.24).

a)

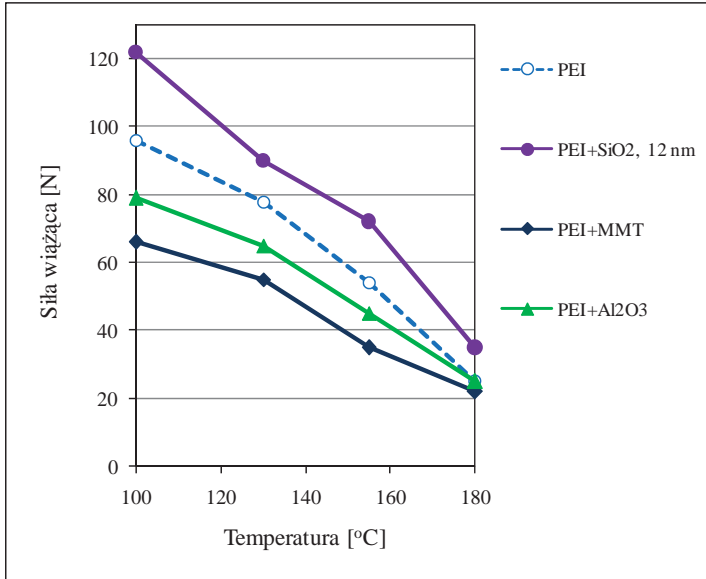


b)

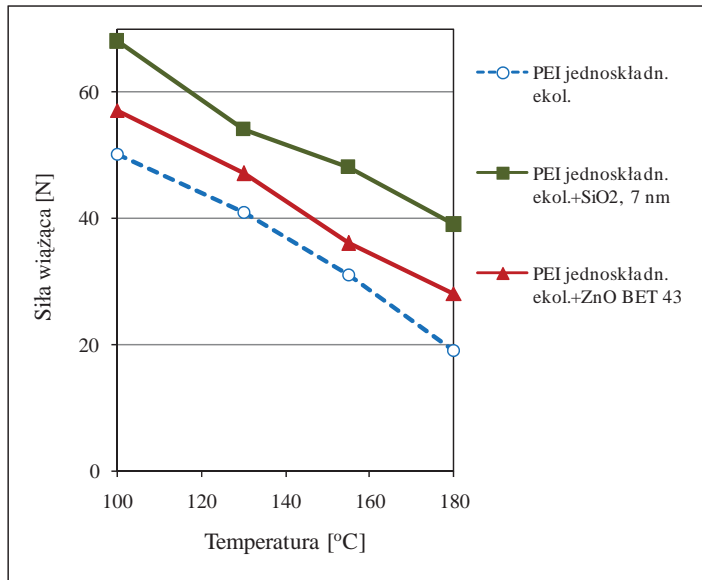


Rys. 5.36. Wpływ dodatku nanocząstek na siłę wiążącą lakieru w podwyższonych temperaturach: a) dla lakieru poliestroimidowego z nanokrzemionką o wielkości ziarna 7 nm i 12 nm, z montmorylonitem i z tlenkiem cynku o powierzchni właściwej 43 m²/g; b) dla lakieru poliestrowego z nanokrzemionką o wielkości ziarna 400 nm i 7 nm

a)



b)



Rys. 5.37. Wpływ dodatku nanocząstek na siłę wiążącą lakieru w podwyższonych temperaturach: a) dla lakieru poliestroimidowego z nanokrzemionką o średnim rozmiarze ziaren 12 nm, z montmorylonitem i tlenkiem glinu; b) dla lakieru poliestroimidowego jednoskładnikowego ekologicznego z nanokrzemionką o wielkości ziaren 7 nm oraz z ZnO

TABELA 5.6

Temperatura początku rozkładu $T_{5\%}$ dla lakierów poliestrowych i poliestroimidowych z nanokrzemionką, tlenkiem cynku oraz montmorylonitem

Lakier	Lakier poliestroimidowy				Lakier poliestrowy			
Nanonapełniacz	-	1% SiO ₂	1% ZnO	3% MMT	-	1% SiO ₂	1% ZnO	3% MMT
Temperatura początku rozkładu $T_{5\%}$, °C	350	360	360	355	330	360	340	345

5.3. Kompleksowa analiza właściwości NLN

Sposób przygotowywania nanokompozytowego lakieru nasycającego o zwiększonej odporności na narażenia pochodzące od przekształtników opracowano na podstawie wyników badań ponad 80 wersji wytworzonych lakierów. Już w pierwszym etapie badań stwierdzono poprawę właściwości mechanicznych, cieplnych i barierowych względem wody lakieru, przy prawie niezmiennych parametrach przetwórczych. Jednak pierwsze wersje nie wykazywały zwiększonej odporności na wyładowania niezupełne, występujące przy narażeniu napięciem impulsowym symulującym narażenia od przekształtnika. Pierwsze wersje niewątpliwie charakteryzowały się niedoskonałym stopniem zdyspergowania a w przechowywanych lakierach ciekłych – nanonapełniacze po pewnym czasie sedymentowały. Można więc sądzić, że poprawę niektórych właściwości można osiągnąć przy małym stopniu homogeniczności mieszaniny i przy występujących aglomeratach nanonapełniacza.

Ponieważ stopień zdyspergowania trudno jest tak naprawdę ocenić (np. badania mikroskopowe z definicji obejmują bardzo małe obszary nanokompozytu, a metody rentgenowskie są przydatne tylko w przypadku niektórych nanonapełniaczy), można przyjąć, że prawdopodobnie każdy rzeczywisty nanokompozyt nie zawiera idealnie rozdrobnionego nanonapełniacza i nie jest doskonale równomiernie rozłożony w objętości matrycy. Ponadto zjawiska występujące w interfacie polimer nanonapełniacz są bardzo skomplikowane i zależą od wielu czynników. Może to być powodem uzyskiwania przez badaczy rozbieżnych efektów, np. wzrostu lub obniżenia pewnych parametrów, takich jak temperatura zeszklenia, czy współczynnik przenikalności elektrycznej.

Uzyskanie poprawy odporności na wyładowania niezupełne wymagało opracowania specjalnej metody [66] umożliwiającej lepsze zwilżenie cząstek nanonapełniacza i ich deaglomerację. Ponieważ takie nanocząstki silniej oddziałują z matrycą, nanokompozyty tak wytworzone charakteryzują się, w porównaniu z pierwszymi wersjami, wyraźnie zwiększoną lepkością, przy zwiększonej zawartości części nielotnych i prawie niezmiennych parametrach żelowania. Jak już wspomniano, NLN wymagają zwykle rozcieńczenia. Ciekłe NLN nie sedymentują nawet po długim okresie przechowywania, a czasy magazynowania są podobne jak w przypadku lakierów wyjściowych. Jednocześnie, w niektórych przypadkach przy dobrym zdyspergowaniu i braku sedymentacji, nie uzyskano znaczącej poprawy właściwości. Dla takich wersji stwierdzono zmniejszoną zawartość

części nielotnych, co można wyjaśnić opisywanym w literaturze zjawiskiem wiązania się rozpuszczalnika reaktywnego z nanonapełniaczem lub inhibującą rolą wody. Utrudnia to utwardzanie. Badania NLN zawierającego hydrofilową nanokrzemionkę płomieniową za pomocą mikroskopu skaningowego potwierdziły równomierny rozkład nanonapełniacza w matrycy. Topografia przełomu próbki NLN, określana za pomocą AFM, wykazuje wyraźnie większe upakowanie ziarna oraz większą chropowatość w porównaniu z lakierem wyjściowym. Powierzchnia naturalnego przełomu NLN ma mniejszą tendencję tworzenia regularnych struktur podczas procesu pęknięcia, co sugeruje lepsze właściwości mechaniczne niż w przypadku próbki lakieru wyjściowego. Natomiast uzyskane widma dyfrakcyjne XRD są charakterystyczne dla próbek amorficznych.

Przy opracowywaniu NLN dokonano następujących spostrzeżeń:

- łatwiej można poprawić właściwości lakieru o gorszych właściwościach wyjściowych (w których są potencjalne możliwości powstawania dodatkowych wiązań, czy wypełniania luk);
- dodanie nanonapełniaczy zmienia właściwości zarówno „materiałowe”, jak i „geometryczne” lakieru (grubość powłoki), dlatego konieczne było opracowanie sposobów umożliwiających porównywanie właściwości próbek o różnych grubościach;
- w praktyce zwykle nanonapełniacze dodaje się wagowo, jednak tak naprawdę istotna jest ich zawartość objętościowa w lakierze (co należy uwzględnić zwłaszcza przy dodawaniu nanocząstek o dużej masie właściwej, np. metali).

Podsumowując uzyskane wyniki badań NLN, można stwierdzić, że w porównaniu do lakierów wyjściowych, uzyskano:

- znaczny wzrost odporności na napięcie impulsowe pochodzące od przekształtnika PWM (powodujące występowanie wyładowań niezupełnych), w szczególności przy zastosowaniu hydrofilowej nanokrzemionki płomieniowej; pewną poprawę uzyskano również stosując dwutlenek tytanu oraz tlenek glinu – dla różnych wersji NLN odporność jest od 2 do 26 razy wyższa, a dla lakieru poliestroimidowego silikonowego – nawet 1000 razy wyższa;
- wzrost siły wiążącej o 20 – 50%, również w podwyższonych temperaturach;
- obniżenie wodochłonności;
- wzrost ciepłoodporności; świadczy o tym wyższa (o 5 – 40°C) temperatura początku degradacji (szczególnie dla wersji z nanokrzemionką), przesunięte o ponad 10°C w kierunku wyższych temperatur charakterystyki temperaturowe tgδ jak również wstępne badania starzeniowe;
- wzrost wytrzymałości elektrycznej dla niektórych wersji NLN z nanokrzemionką oraz Al₂O₃;
- brak istotnych zmian rezystywności skrośnej i powierzchniowej po wprowadzeniu nanonapełniaczy nieprzewodzących, natomiast obniżenie rezystywności w podwyższonej temperaturze przy dodatku nanosrebra;
- poprawę zdolności do rozpraszania ładunku elektrycznego po wprowadzeniu do lakieru nanosrebra, natomiast znacznie pogorszenie w NLN z nanokrzemionką;

Według opisanego w rozdziale 3 modelu „multi-core” proponowanego przez Tanakę dla nanodielektryków, na uzyskane znaczne zwiększenie odporności na wyładowania niezupełne dla lakierów z nanonapełniaczami może wpływać [275]:

- odporna na wyładowania niezupełne, nieorganiczna nanocząstka napelniacza i jej morfologia,
- matryca wokół sąsiednich cząstek (druga i trzecia warstwa w modelu Tanaki),
- oddziaływania między warstwami.

Wyładowania niezupełne mają tendencję do koncentrowania się na cząstkach nanonapelniaczy, ponieważ mają one wyższą przenikalność elektryczną niż matryca polimerowa, a z kolei nieorganiczne nanonapelniacze są odporne na wyładowania niezupełne. Ponadto, mniej odporne na WNZ warstwy – druga i trzecia w modelu „multi-core” – mają niewielką grubość, porównywalną z wielkością nanocząstki.

Wzrost wytrzymałości elektrycznej może mieć związek ze zwiększeniem wolnej przestrzeni, powodującej rozpraszanie ładunku przestrzennego. Wzrost wolnej przestrzeni w uzyskanych NLN potwierdzają wyniki badań TSD.

Poprawa właściwości cieplnych i mechanicznych NLN może być związana z powstawaniem dodatkowych wiązań, również sieciujących. Potwierdza to, na przykład, dodatkowy pik na charakterystyce temperaturowej współczynnika strat dielektrycznych $\tan\delta$ dla NLN na bazie lakieru poliesterowego.

Zmniejszenie wodochłonności w nanokompozytach tradycyjnie wiąże się ze wzrostem właściwości barierowych („efektem labiryntu” opisanym w rozdziale 3).

Zdaniem autorki, poprawę również innych właściwości nanokompozytów polimerowych, w tym NLN, można przypisać wzrostowi właściwości barierowych. Chodzi tutaj szczególnie o:

1. Wzrost nieprzepuszczalności cieczy i gazów. Obecność nanocząstek nieorganicznych w polimerze powoduje modyfikację elastyczności łańcucha polimeru i jego ułożenia oraz stanowi fizyczną barierę dla dyfundujących molekuł [55].
2. Wzrost wytrzymałości właściwości mechanicznej. W mechanizmie wzmocnienia nanokompozytów zwanym „crack-pinning” (rozd. 3) przyjmuje się, że cząstki nanonapelniacza spełniają rolę mostków łączących strukturę i przeciwstawiają się rozszerzaniu pęknięć. Pokonanie dłuższej drogi pęknięcia, wzdłuż nanocząstek, wymaga dostarczenia większej energii i przez to zwiększa się odporność materiału. Nanonapelniacze skutecznie odchylają rozprzestrzeniające się mikropęknięcia, które również tworzą „ścieżkę żółwia” [281].
3. Wzrost ciepłoodporności. Podczas starzenia cieplnego nanocząstki mogą stanowić barierę dla transportu ciepła i masy (podobnie jak podczas spalania). Mogą one utrudnić dostarczanie tlenu z zewnątrz w głąb materiału, jak również wydostawanie się wydzielanych gazowych produktów degradacji na zewnątrz. Jednocześnie stanowią barierę zmniejszającą szybkość ubytku masy związanego z rozkładem.
4. Wzrost odporności na wyładowania niezupełne i drzewienie elektryczne. Wielu autorów przyjmuje, że jest to efekt rozpraszania wyładowań na cząstkach nanonapelniacza. Odporne nieorganiczne nanonapelniacze powodują zmniejszenie erozji i działają jak bariera, utrudniając propagację wyładowania przez interfazę i uniemożliwiając lub opóźniając przebicie elektryczne [236].

Szczególną cechą nanokompozytów polimerowych jest możliwość radykalnej zmiany właściwości polimeru przez wprowadzenie bardzo małej ilości nanonapelniacza. Powszechnie przypisuje się to dużej powierzchni właściwej nanocząstek, umożli-

wiającej silne oddziaływanie międzyfazowe nanocząstka-polimer. Analogicznie silny wpływ na właściwości materiału po dodaniu bardzo małej ilości jakiejś substancji pojawia się także:

1. W przypadku różnych dodatków wprowadzanych zwykle do polimerów i kompozytów (np. tzw. środków pomocniczych i modyfikujących) w ilościach od ułamków procenta do kilku procent wagowo, takich jak środki sieciujące, katalizatory, inhibitory, odpieniacze, pigmenty, barwniki, plastyfikatory, antyutleniacze, modyfikatory reologii, dyspergatory, środki antystatyczne. Nanonapełniacze można również traktować jako tego typu środki pomocnicze, które mogą np. pełnić rolę katalizatorów lub inhibitorów, plastyfikatorów, antypirenow, środków sieciujących czy antystatycznych.
2. W układach koloidalnych. W tym przypadku faza rozproszona składa się, analogicznie jak w nanokompozytach, z cząstek o kształcie kulistym (3D), nitkowatym (2D) oraz blaszkowatym (1D) o wymiarach od 1 do 500 nm. Przyjmuje się, że układy dyspersyjne o wymiarach cząstek większych od 500 nm to zawiesiny, w których cząstki ulegają sedymentacji, zaś układy o wymiarach cząstek mniejszych od 1 nm, to roztwory rzeczywiste. Koloidy w zależności od powinowactwa do ośrodka rozpraszającego dzielimy na: koloidy liofilowe (hydrofilowe dla układów, gdzie ośrodkiem rozpraszającym jest woda), mające duże powinowactwo do ośrodka oraz koloidy liofobowe (hydrofobowe), posiadające małe powinowactwo do rozpuszczalnika i gromadzące na swojej powierzchni ładunek elektryczny, działający stabilizująco. Wytworzone NLN stanowią roztwór koloidalny, w którym w stanie ciekłym zaobserwowano efekt Tyndalla.

Przy wytwarzaniu nanokompozytów należy więc uwzględnić, że wprowadzane nanocząstki mogą pełnić rolę nie tylko napełniacza, lecz również rolę środka pomocniczego, którego działanie (zamierzone lub niezamierzone) należy przewidzieć. Natomiast analogia z układem koloidalnym może być brana po uwagę przy rozpatrywaniu interfejsy nanonapełniacz-matryca polimerowa.

Do opisu zjawisk zachodzących w nanokompozytach można wykorzystać nowy dział fizyki – fizykę materii miękkiej, której twórcą jest Pierre-Gilles De Gennes. Otrzymał on Nagrodę Nobla z fizyki w 1991 roku za „odkrycie, że metody stosowane do badania zjawisk uporządkowania w prostych układach, mogą być uogólnione na bardziej złożone rodzaje materii, w szczególności ciekłe kryształy i polimery” [118].

Miękką materią nazywa się te układy, których nie możemy zaklasyfikować jako proste płyny lub ciała stałe. Inną nazwą miękkiej materii są płyny złożone. Fizyka materii miękkiej jest jednym z działów fizyki materii skondensowanej (obok fizyki ciała stałego oraz cieczy), która zajmuje się materią uporządkowaną mikroskopowo o zasięgu uporządkowania większym niż rozmiar pojedynczej cząsteczki. Do materii miękkiej zalicza się: układy koloidalne, polimery, substancje amfifilowe (surfaktanty) i ciekłe kryształy, jak również organizmy żywe [118].

Cechy charakterystyczne miękkiej materii to:

- „miętkość” – miękka materia łatwo ulega deformacji, np. moduł sztywności dla metali i ciał stałych wynosi $10^9 - 10^{11}$ Pa, natomiast dla miękkiej materii $10^1 - 10^9$ Pa;
- układ bardzo silnie reaguje na słabe zmiany warunków zewnętrznych lub małe wartości domieszki;
- układ odpowiada na zaburzenia zewnętrzne w sposób silnie nieliniowy;

- mezoskopowe skale przestrzenne (10-1000 nm) i uniwersalność ogólnych modeli;
- ogromne znaczenie fluktuacji termicznych - miękka materia jest w stanie ciągłego ruchu przypadkowego;
- duże znaczenie zjawisk i procesów samoorganizacji – mobilność termiczna w połączeniu z dążeniem układu do równowagi termodynamicznej daje bogactwo różnych faz i struktur hierarchicznych.

Fizyka materii miękkiej to jeden z najbardziej obiecujących kierunków rozwoju metod teoretycznych w dziedzinie opisu przejść fazowych, deformacji i struktury miękkiej materii w oparciu o geometrię i topologię.

Przyszłość fizyki miękkiej materii można upatrywać w jej zastosowaniach do badania żywych organizmów oraz w technologiach wykorzystujących spontaniczne porządkowanie się cieczy złożonych do tworzenia nowych materiałów.

Autorka ma nadzieję, że niniejsza praca będzie dla specjalistów interesująca w aspekcie poszerzenia wiedzy dotyczącej fizyki miękkiej materii.

6. PODSUMOWANIE

Celem pracy było przedstawienie propozycji rozwiązania problemu związanego z izolacją międzyzwojową niskonapięciowych silników indukcyjnych klatkowych zasilanych z przekształtników przy zastosowaniu izolacji nanokompozytowej. Silniki indukcyjne klatkowe ze względu na niezawodność i prostotę budowy stanowią ponad 80% wszystkich produkowanych silników elektrycznych. Zastosowanie nowoczesnych przekształtników PWM do zasilania silników elektrycznych indukcyjnych klatkowych wyeliminowało ich główne dotychczasowe wady – trudny rozruch i brak możliwości regulacji prędkości obrotowej. Jednocześnie sprawiło jednak, że izolacja silników, w szczególności izolacja międzyzwojowa jest dodatkowo narażana. Występujące strome impulsy napięciowe o dużej częstotliwości powtarzania są przyczyną występowania przepięć, i nierównomiernego rozkładu napięcia w uzwojeniu. W konsekwencji izolacja jest dodatkowo nagrzewana i mogą się pojawić wyładowania niepełne [6, 10, 11, 41, **62, 64, 70, 73, 76, 78, 79, 86**, 90, 92, 104, 139, 150, 189, 190, 225, 238, 290, 296, 306]

Aktualnie, w praktyce problem rozwiązano w taki sposób, że układy izolacyjne silników zasilanych z przekształtników napięciowych podzielono na dwa typy zgodnie z normami IEC oraz NEMA [104, 211, 212, 213, 214, 215]. Układ izolacyjny typu I oparty na materiałach organicznych dotyczy silników o uzwojeniach wsypywanych na napięcie znamionowe poniżej 700 V, gdzie zakłada się, że podczas eksploatacji nie powinny pojawić się wyładowania niepełne. Ze względu na podwyższoną temperaturę pracy silniki takie są zwykle denominowane. Natomiast w silnikach na wyższe napięcia znamionowe o układach izolacyjnych typu II przewiduje się występowanie wyładowań niepełnych podczas eksploatacji. Układ izolacyjny typu II zawiera już materiały izolacyjne odporne na WNZ, ze względu na wyższe napięcia znamionowe. Stosowanie filtrów bądź dławików pozwala na uniknięcie przepięć powodujących WNZ, jednak pogarsza sterowanie i jest związane z dodatkowymi kosztami.

Obecne rozwiązania są więc, jak widać kompromisem, związanym z brakiem odpowiednich materiałów izolacyjnych dla silników niskonapięciowych. Stosowana powszechnie denominacja (przewymiarowanie) silników n.n. pozwala na wyższą temperaturę pracy oraz na uniknięcie WNZ. Powoduje jednak obniżenie sprawności silników. Można więc sądzić, że jest to rozwiązanie tymczasowe.

Większość prezentowanych w tej pracy wyników to oryginalny dorobek autorki. Poniżej zestawiono ważniejsze zagadnienia opracowane przez autorkę w ramach prezentowanej tematyki, takie jak:

- rys historyczny dotyczący rozwoju silników elektrycznych (rozdz. 1.1), materiałów elektroizolacyjnych opartych na materiałach organicznych (rozdz. 1.2), energoelektroniki (rozdz. 2.3) oraz izolacji w silnikach niskiego napięcia (rozdz. 2.1),
- charakterystyka układu izolacyjnego silnika niskiego napięcia, ze szczególnym uwzględnieniem izolacji międzyzwojowej (rozdz. 2.2),
- problemy związane z izolacją międzyzwojową w silnikach elektrycznych zasilanych przekształtnikami i aktualne ich rozwiązania (rozdz. 2.3),
- przegląd metod wytwarzania (rozdz. 3.2) i właściwości nanokompozytów polimerowych (rozdz. 3.3), w szczególności nanokompozytów polimerowych stosowanych w elektrotechnice,
- mechanizmy polepszenia właściwości mechanicznych, cieplnych, barierowych i elektrycznych w nanokompozytach na podstawie literatury (rozdz. 3.3),
- sposób wytwarzania i właściwości nanokompozytowych lakierów na przewody emaliowane NLPE, w tym lakieru typu NLPE opracowanego przy współdziałaniu autorki (rozdz. 4.2),
- sposób wytwarzania (rozdz. 5.1) i właściwości nanokompozytowych lakierów nasycających NLN (rozdz. 5.2) opracowanych przy współdziałaniu autorki,
- analiza właściwości NLPE (rozdz. 4.2.2) oraz NLN (rozdz. 5.3), w tym proponowane metody analizy właściwości nanokompozytów.

O ile na temat lakierów typu NLPE istnieje bogata literatura oraz wiele opatentowanych rozwiązań [9, 27, 38, 96, 117, 127, 139, 142, 152, 175, 224, 297, 298], to na temat NLN praktycznie brak literatury, poza jedną pozycją z 2009 r. [290], gdzie przedstawiono pierwsze, wstępne wyniki badań lakierów nasycających z nanonapełniaczami. Większość badaczy podkreśla tylko konieczność doskonalenia technologii impregnacji, w celu eliminacji powietrza z układu izolacyjnego. Badania autorki wskazują, że stosując lakier typu NLN można wielokrotnie podwyższyć trwałość w warunkach występowania wyładowań niezupełnych.

Rozwiązanie przez autorkę problemu dotyczącego izolacji silników niskiego napięcia zasilanych przekształtnikami PWM polegało na:

- wytworzeniu i przebadaniu wielu wersji NLPE i NLN na bazie różnych lakierów i nanonapełniaczy,
- opracowaniu metod wytwarzania,
- opracowaniu metod badań odporności na narażenia pochodzące od przekształtników,
- wyselekcjonowaniu nanokompozytowych lakierów o najlepszych właściwościach, wykazujących największą odporność na narażenia pochodzące od przekształtników.

Przy opracowywaniu NLPE wykonano 18 różnych wersji lakierów, które następnie zostały naniesione na przewody na emalierce w fabryce przewodów i zbadane. Na tej podstawie opracowano skład lakieru typu NLPE oraz sposób jego wytwarzania. Przewód emaliowany nanokompozytowym lakierem NLPE, opracowanym przy współudziale autorki, wykazuje w porównaniu z konwencjonalnym przewodem poliestroimidowym:

- znaczny, 100-krotny wzrost odporności na napięcie impulsowe pochodzące od przekształtnika PWM,
- wyższą ciepłoodporność,
- nieco wyższe napięcie zapłonu WNZ.

Podczas opracowywania NLN wytworzono 85 kolejnych wersji lakierów. Już w większości pierwszych wersji stwierdzono poprawę właściwości mechanicznych, barierowych względem wody i cieplnych lakieru, przy prawie niezmienionych parametrach przetwórczych, mimo niedoskonałego zdyspergowania. Uzyskanie poprawy odporności na wyładowania niezupełne wymagało opracowania specjalnej metody [66], umożliwiającej lepsze zwilżenie cząstek nanonapełniacza i ich deaglomerację. Ciekłe NLN nie sedimentują nawet po długim okresie przechowywania a czasy magazynowania są podobne jak w przypadku lakierów wyjściowych.

Podsumowując zaprezentowane wyniki badań NLN, można stwierdzić, że w porównaniu do lakierów wyjściowych, uzyskano:

- znaczny wzrost odporności na napięcie impulsowe pochodzące od przekształtnika PWM, w szczególności przy zastosowaniu hydrofilowej nanokrzemionki płomieniowej, dwutlenku tytanu oraz tlenku glinu, dla różnych wersji NLN trwałość jest od 2 do 26 razy wyższa;
- wyższą ciepłoodporność;
- wzrost siły wiążącej o 20 – 50%, również w podwyższonych temperaturach;
- obniżenie wodochłonności;

Zdaniem autorki, poprawę wielu właściwości nanokompozytów polimerowych, w tym nanokompozytowych lakierów, można przypisać wzrostowi właściwości barierowych. Na przykład, nanocząstki obecne w nanokompozycie mogą stanowić **barierę**:

- dla wnikających cząsteczek wody – powodując spadek wodochłonności [84],
- dla propagacji pęknięć przez interfazę – powodując wzrost wytrzymałości mechanicznej [61, 82, 83],
- dla transportu ciepła i masy – powodując wzrost ciepłoodporności [61, 82, 83],
- dla propagacji wyładowań – powodując wzrost odporności na wyładowania niezupełne i drzewienie elektryczne [86].

Dostrzeżono analogię między działaniem dodatków dodawanych do polimerów w bardzo małych ilościach a działaniem nanonapełniaczy w nanokompozytach. Przeanalizowano również analogię między procesami zachodzącymi w nanokompozycie, a procesami w układach koloidalnych.

Podkreślono, że do opisu zjawisk zachodzących w nanokompozytach można wykorzystać nowy dział fizyki – fizykę materii miękkiej.

Wykazano, że opracowane przy współudziale autorki nanokompozytowe lakiery na przewody emaliowane NLPE oraz nasycające NLN charakteryzują się wielokrotnie wyższą odpornością na wyładowania niezupełne, występujące przy napięciu impulsowym z przekształtnika PWM.

Zastosowanie opracowanych lakierów w silnikach indukcyjnych klatkowych zasilanych z przekształtników powinno przyczynić się do zwiększenia ich trwałości bez denominacji parametrów znamionowych silników. Pozwoliłoby to na stosowanie mniejszych grubości izolacji, co w konsekwencji może przyczynić się do zwiększenia sprawności silników.

Badania opisane w pracy były częściowo finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektów badawczych i celowych: KBN nr 8 T10A 032 14, nr 6 T10 053 2001 C/5472, nr PBZ-KBN-095/T08/2003, MNiSW nr 0490/R/T02/2007/03 oraz przez Wrocławskie Centrum Badań EIT+ Sp. z o.o. w ramach projektu NanoMat, realizowanego ze środków EFRR i budżetu państwa (POIG, Działanie 1.1.2).

LITERATURA

1. Alen S.A., Edge M., Ortega A., Sandoval G., Liauw C. M., Verran J., Stratton J., McIntyre R. B.: Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 3, 927-946, 2004.
2. Allegra G., Raos G., Vacatello M.: Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement. *Progress in Polymer Science* 33, 683-731, 2008.
3. Bao L., Todaka K., Yamaura I., Pan Z., Amino N., Kemmochi K.: Relationship between strain and electrical resistivity of vulcanized rubber filled with carbon nanofiber. *The Open Materials Science Journal*, 1, 13-17, 2007.
4. Barber P., Balasubramanian S., Anguchamy Y., Gong S., Wibowo A., Gao H., Ploehn H.J., Zur Loye H.C.: Review. Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage. *Materials*, 2, 1697-1733, 2009.
5. Battistella M., Cascione M., Fiedler B., Wichmann M.H.G., Quaresimin M., Schulte K.: Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites. *Composites: A*, 39, 1851-1858, 2008.
6. Beeckman R.J., Harber J.J., Wentz S.J.: Studies on magnet wire degradation with inverter driven motors. *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference. Proceedings*, 383-87, 2007.
7. Berglund L.A.: Rheology of polymer nanocomposites – are there unique effects for exploitation? *Annual Transaction of the Nordic Rheology Society*, 14, 33-36, 2006.
8. Bogh D., Coffee J., Stone, G., Custodio, J.: Partial discharge inception testing on low voltage motors. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 148-154, 2006.
9. Bohm F.R., Nagel K., Schindler H.: A new generation of wire enamel for the production of magnet wires with outstanding corona resistance. *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Technology Conference, Proceedings*, 109-113, 2003
10. Bonnett A.H., Rhodes D.J.: PWM inverter and motor applications: A quick reference of bibliographies and abstracts. *IEEE Transactions on Industry Applications*. 34, 1, 217-221, 1998.
11. Bonnett, A.H.: A comparison between insulation systems available for PWM-inverter-fed motors. *Industry Applications*, 33, 5, 1331-1341, 1995.
12. Bonnett, A.H., Soukup, G.C.: Cause and analysis of stator and rotor failures in three-phase squirrel-cage induction motors, *Industry Applications, IEEE Transactions on*, 28, 4, 921-937, 1992.

13. Brudkowska B.: Krajowe lakiery elektroizolacyjne – stan aktualny oraz przewidywane kierunki rozwoju. *Wiadomości Elektrotechniczne*, 3-4, 56-59, 1986.
14. Brudkowska B., Nieroda B.: *Wyroby lakierowe elektroizolacyjne*. Biuro Wydawnicze „Chemia”, Warszawa, 1977
15. Brzoza-Brzezina K.: Rozwój rynku elektrycznych silników energooszczędnych widziany z perspektywy realizacji programu PEMP. *Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne*, 78, 1-6, 2007.
16. Cai L. F., Mai Y. L., Rong M. Z., Ruan W. H., Zhang M. Q.: Interfacial effects in nano-silica/polypropylene composites fabricated by in-situ chemical blowing. *Express Polymer Letters*, 1, 1, 2-7, 2007.
17. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F.: Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12, 1, 1-39, 2009.
18. Cao Y., Irwin P.C., Younsi K.: The future of nanodielectrics in the electrical power industry. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11, 5, 797-807, 2004.
19. Casale M.L., Schifani R., Testa L., Montanari G.C., Motori A., Patuelli F., Guastavino F., Deorsola F.: Partial discharge tests using CIGRE method II upon nanocomposite epoxy resins, *International Conference on Solid Dielectrics*, Winchester, UK, 8-13.07.2007, 341-344, 2007.
20. Caseri W.: Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa (edytor), 6, 235-247, 2004.
21. Chang C.-M., Chang C.-C.: Preparation and characterization of polyimide-nanogold nanocomposites from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane encapsulated gold nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 109-116, 2008.
22. Chen G., Zhang C., Stevens G.: Space charge in LLDPE loaded with nanoparticles. *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP 2007*, 275-278, 2007.
23. Chen Q., Chasiotis I., Chen C., Roy A.: Nanoscale and effective mechanical behavior and fracture of silica nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 3137-3144, 2008.
24. Chen Y., Zhou S., Chen G., Wu L.: Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins. *Progress in Organic Coatings*, 54, 120-126, 2005.
25. Chen Y., Zhou S., Yang H., Gu G., Wu L.: Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane. *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 370-378, 2004.
26. Cheng L., Zheng L., Li G., Zeng J., Yin Q.: Influence of particle surface properties on the dielectric behavior of silica/epoxy nanocomposites. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 403, 17, 2584-2589, 2008.
27. Choi W. F., Cheng E., Wong P.: Voltage and pulse endurance test of new generation wire CORONA-R™ developed by P. Leo, *2nd International Conference on Power Electronics Systems and Applications*, 40-44, 2006.
28. Chrissafis K., Paraskevopoulos K.M., Pavlidou E., Bikiaris D.: Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 485, 65-71, 2009.
29. Ciuprina F., Plesa I., Notingher P. V., Tudorache T.: Dielectric properties of nanodielectrics with inorganic fillers. *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena*, 682-685, 2008.
30. Coleman J. N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K.: Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44, 1624-1652, 2006.
31. Damm Z.: Doświadczenia Grupy Cantoni w zakresie silników energooszczędnych. *Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne*, 73, 2005.

32. Dan C.H., Lee M.H., Kim Y.D., Min B.H., Kim J. H.: Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, 47, 19, 6718-6730, 2006.
33. Das R.N., Egitto F.D., Lauffer J.M., Markovich V.R.: Laser micromachining of nanocomposite-based flexible embedded capacitors, 57th IEEE Electronic Components and Technology Conference. ECTC '07. Proceedings, 435 - 441, 2007.
34. Dąbrowski M., Rudenski A.: Oprogramowanie do projektowania silników indukcyjnych wysokoobrotowych. *Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne* 80, 141-145, 2008.
35. Ding C., Jia D., He H., Guo B., Hong H.: How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *Polymer Testing*, 24, 94-100, 2005.
36. Dodiuk, H., Belinski, I., Dotan, A., Kenig, S.: Polyurethane adhesives contained functionalized nanoclays: *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20, 1345-1355, 2006.
37. Drexler K.E., *Engines of Creation: The coming era of nanotechnology*. New York, Anchor Books, Doubleday, 1986.
38. Duarte P., Edgar A.: Magnetic wire with corona-resistant coating, Patent nr US20100181094, 2010.
39. Esposito Corcione C., Frigione M., Maffezzoli A., Malucelli G.: Photo – DSC and real time – FT-IR kinetic study of a UV curable epoxy resin containing o-Boehmites. *European Polymer Journal*, 44, 2010-2023, 2008.
40. Fabiani D., Montanari G.C., Cavallini A., Mazzanti G.: Relation between space charge accumulation and partial discharge activity in enameled wires under PWM-like voltage waveforms, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11, 3, 393-405, 2004.
41. Fabiani D., Montanari G.C., Contin A.: Aging Acceleration of Insulating Materials for Electrical Machine Windings Supplied by PWM in the Presence and in the Absence of Partial Discharges. Conference Record of the 2001 IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics, 283-286, 2001.
42. Fatih M. Erguney, Heng Lin, Wayne L. Mattice: Dimensions of matrix chains in polymers filled with energetically neutral nanoparticles. *Polymer*, 47, 10, 3689-3695, 2006.
43. Feller J.F., Bruzaud S., Grohens Y.: Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite. *Materials Letters*, 58, 739-745, 2004.
44. Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J.: Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych. Cz. I -Polimery z surowców odnawialnych i nanokompozyty polimerowe. *Polimery*, 54, 10, 611-625, 2009.
45. Fothergill J.C., See K.B.A., Ajour M.N., Dissado L.A.: "Sub-Hertz" dielectric spectroscopy. *IEEE Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating*, 821-824, 2005.
46. Fragiadakis D., Pissis P., Bokobza L.: Modified chain dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *J. Non-Cryst. Sol.*, 352, 4969-4972, 2006.
47. Fragiadakis D., Pissis P.: Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques. *J. Non-Cryst. Sol.*, 353, 4344-4352, 2007.
48. Fu S., Feng X., Lauke B., Mai Y.: Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B*, 39, 6, 933-961, 2008.
49. Gacitua W.E., Ballerini A.A., Zhang J.: Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers. A review. *Maderas, Ciencia y tecnologia*, 7, 3, 159-178, 2005..
50. Garcia M., van Vliet G., Jain S., Schrauwen B. A. G., Sarkissov A., van Zyl W.E., Boukamp B.: Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties. *Review on Advanced Materials Science*, 6, 169-175, 2004.

51. Gaur M.S., Shukla P., Saxena P.: Thermally stimulated discharge current and dielectric spectroscopy of polyvinylidene fluoride – zinc oxide nanocomposite. 13th International Symposium on Electrets ISE-13, 2008.
52. Gąsiorowski T.: Nowe serie silników energooszczędnych "SEE" i "Sh", Efektywność energetyczna napędów z silnikami elektrycznymi: materiały konferencyjne. Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne, 63, 27-32, 2001.
53. Gedde U.W.: Polymer Physics. Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1999.
54. Gilman J. W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R.H.Jr., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H.: Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites, polypropylene and polystyrene nanocomposites. Chemistry of Materials, 12, 7, 1866-1873, 2000.
55. Golebiewski J., Galeski A.: Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. Composites Science and Technology, 67, 3442-3447, 2007.
56. Golombek A., Białkiewicz K.: Niektóre elektryczne i mechaniczne właściwości silników asynchronicznych zasilanych z przemienników. Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe, 54, 69-76, 1997.
57. Gołębiowski, J.: Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości. Przemysł Chemiczny, 83, 1, 15-20, 2004.
58. **Górnicka B.**, Mazur M., Sieradzka K., Prociow E., Lapinski M.: Antistatic Properties of Nanofilled Coatings. Acta Physica Polonica A, 117, 5, 869-872, 2010.
59. **Górnicka B.**, Sieradzka K., Domaradzki J., Lapinski M.: Electrical properties of polymer coatings modified with nanoadditives. IEEE International Students and Young Scientists Workshop Photonics and Microsystems, 25-27.06.2009, Wernigerode, Niemcy, 21-24, 2009.
60. **Górnicka B.**, Sieradzka K.: Characterization of impregnating varnish with silica nanofiller. 2010 International Students and Young Scientists Workshop „Photonics and Microsystems”, 21-24, 2010.
61. **Górnicka B.**, Prociow K.: Insulating System of Inverter-Driven Motors Based on Nanocomposites. Materials and Manufacturing Processes, 24, 10/11, 1202-1206, 2009.
62. Górecki L., **Górnicka B.**: Degradacja izolacji międzyzwojowej silników pod wpływem narażeń pochodzących od przekształtników. IV Konferencja Naukowa Postępy, Jamrozowa Polana 2000, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, seria Konferencje, 37, 12, 37-40, 2000.
63. Górecki L., **Górnicka B.**, Zawadzka J., Czołowska B.: Badania nad modyfikacją przewodu emaliowanego przeznaczonego do pracy w układach izolacyjnych silnika indukcyjnego zasilanego z przemiennika częstotliwości. Konferencja Problemy Eksploatacji Maszyn i Napędów Elektrycznych PEMINE'06, Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe, 74, 41-44, 2006.
64. Górecki L., Mielcarek W., **Górnicka B.**, Prociów K.: Erozja polimerowej izolacji międzyzwojowej silników nn. pod wpływem wyładowań niezupełnych. IV Konferencja Naukowa Postępy, Jamrozowa Polana 2000, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, seria Konferencje, 37/12, 41-46, 2000.
65. **Górnicka B.**: Nowoczesne materiały izolacyjne/impregnacyjne stosowane w silnikach indukcyjnych zasilanych z przekształtników. Energetyka Ciepła i Zawodowa, 5, 57-59, 2009.
66. **Górnicka B.**, Czołowska B., Górecki L.: Zgłoszenie patentowe nr P 390759, Sposób modyfikacji elektroizolacyjnego lakieru nasycającego, zwłaszcza poliestroimidowego, 2010.
67. **Górnicka B.**, Czołowska B., Mazurek B., Zawadzka J., Górecki L.: Varnishes modified with nanoparticles for use in electrical insulation. Polimery, 52, 5, 47-50, 2007.
68. **Górnicka B.**, Czołowska B., Zawadzka J., Górecki L.: Modyfikacja lakierów nasycających nanokrzemionką. IX Forum Techniczne: Problemy Wytwarzania Małych Maszyn Elektrycznych, 23-25.05.2005 Wrzesnia, 1-9, 2005.

69. **Górnicka B.**, Górecki L., Czołowska B., Zawadzka J.: Określenie napięcia zapłonu wyładowań koronowych izolacji międzyzwojowej przy zasilaniu napięciem impulsowym. Konferencja Problemy Eksploatacji Maszyn i Napędów Elektrycznych PEMINE '05, Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe, 72, 29-32, 2005.
70. **Górnicka B.**, Górecki L., Czołowska B., Zawadzka J.: Wpływ starzenia cieplnego na występowanie wyładowań niepełnych w izolacji międzyzwojowej silników zasilanych z przenienników częstotliwości. Konferencja Problemy Eksploatacji Maszyn i Napędów Elektrycznych PEMINE, Ustroń 2002, Materiały Konferencyjne – Zeszyty Problemowe Maszyny Elektryczne, 64, 31-36, 2002.
71. **Górnicka B.**, Górecki L., Sieradzka K.: Ocena właściwości mechanicznych i cieplnych nanokompozytowych lakierów przy zastosowaniu skomputeryzowanych metod. XVII Krajowa Konferencja KOWBAN'2010, 22-24.10.2010, Szklarska Poręba, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Seria B nr 216, Wrocław, 35-39, 2010.
72. **Górnicka B.**, Górecki L., Zawadzka J., Czołowska B.: Nowy przewod emaliowany o zwiększonej trwałości napięciowej opracowany w oparciu o nanotechnologię. VI Konferencja Naukowa Postępy w Elektrotechnologii, 2006, Jamrozowa Polana, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, seria Konferencje, 44/18, 335-336, 2006.
73. **Górnicka B.**, Górecki L., Zawadzka J., Czołowska B.: Trwałość izolacji międzyzwojowej przy oddziaływaniu napięcia impulsowego oraz temperatury. V Konferencja Naukowa Postępy w Elektrotechnologii, Jamrozowa Polana 2003, Prace Naukowe Instytutu Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, seria Konferencje, 38/13, 165-168, 2003.
74. **Górnicka B.**, Górecki L.: Method of assessment of varnishes modified with nanofillers. Material Science-Poland. 27/4/2, 1237-1242, 2009.
75. **Górnicka B.**, Górecki L.: Badania wpływu zależności trwałości oraz napięcia zapłonu wyładowań niepełnych izolacji przy napięciu impulsowym od jej wymiarów. Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne, 81, 67-71, 2009.
76. **Górnicka B.**, Górecki L.: Badanie wpływu narażeń pochodzących od przekształtników na trwałość izolacji międzyzwojowej. Przegląd Elektrotechniki, 3, 65-67, 2001.
77. **Górnicka B.**, Górecki L.: Charakterystyka elektroizolacyjnego lakieru nasycającego o ulepszonych właściwościach. Konferencja PEMINE 2010, Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe, 86, 241-246, 2010.
78. **Górnicka B.**, Górecki L.: Degradation of winding insulation due to power electronics devices in induction motors. Przegląd Elektrotechniczny APTADM'01– Zeszyt Specjalny, 349-351, 2001.
79. **Górnicka B.**, Górecki L.: Narażenia izolacji międzyzwojowej w silnikach elektrycznych sterowanych przekształtnikami. KOMEL, Maszyny Elektryczne, 58, 75-79, 1999.
80. **Górnicka B.**, Mazur M.: Zautomatyzowane pomiary właściwości antystatycznych nanokompozytowych powłok. XVII Krajowa Konferencja KOWBAN'08, 22-24.10.2010, Szklarska Poręba. Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Seria B nr 216, Wrocław, 41-48, 2010.
81. **Górnicka B.**, Moroń L., Żyłka P., Wojcieszak D.: Skomputeryzowane stanowisko do pomiarów prądów termostymulowanych TSD – badania nanokompozytowych lakierów elektroizolacyjnych. XVII Krajowa Konferencja KOWBAN'08, 22-24.10.2010, Szklarska Poręba. Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Seria B nr 216, Wrocław, 49-55, 2010.
82. **Górnicka B.**, Prociów E.: Polyester and polyesterimide compounds with nanofillers for impregnating of electrical motor. Acta Physica Polonica, 115, 4, 842-845, 2009.
83. **Górnicka B.**, Prociów K.: Nanofilled impregnating varnish for inverter driven motors. XXXI International Convention MIPRO 2008, 26-30.05.2008 Opatija, Croatia, Proceedings of Conferences: Microelectronics, Electronics and Electronic Technology/MEET Grid and Visualizations Systems/GVS, 70-72, 2008.

84. **Górnicka B.**, Sieradzka K.: Barrier properties of impregnating varnishes with nanosilica. 2nd National Conference on Nanotechnology 'NANO 2008'. J. Phys.: Conference Series, 146, 2009, 1-4, 2009.
85. **Górnicka B.**, Sikora A., Wojcieszak D.: Surface morphology study and dielectric properties of polyesterimide nanocomposite. *Elektronika*, 66-68, 2011.
86. **Górnicka B.**, Wojcieszak D.: Nanocomposites for turn insulation for inverter fed motors. 31st International Spring Seminar on Electronics technology, XXXI International Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE '08, 7-11.05.2008, Budapeszt, 165-168, 2008.
87. **Górnicka B.**, Zawadzka J., Mazurek Bolesław, Górecki L., Czołowska B.: Nanofiller – modified varnishes for electrical insulation. *Materials Science*, 20, 4, 85-91, 2002.
88. Gross S., Camozzo D., Di Noto V., Armelao L., Tondello E.: PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- κ hybrid inorganic–organic polymer films. *European Polymer Journal*, 43, 673-696, 2007.
89. Guastavino F., Balbo M., Coletti G., Zunino F., Oldrati A.: Characterization of nanofilled epoxy varnish subjected to surface partial discharges. *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 267-270, 2007.
90. Guastavino F., Coletti G., Dardano A., Torello E.: Life tests on twisted pairs subjected to PWM-like voltages, *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Toulouse, France, 5-9.07.2004, 860-864, 2004.
91. Gun'ko V.M., Pissis P., Spanoudaki A., Turova A.A., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk E.V.: Interfacial phenomena in starch/fumed silica at varied hydration levels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320, 247-259, 2008.
92. Guo J., Shu W., Zhan L., Zhang L., Zhang X., Wu G.: New tools to determine the partial discharges of inverter fed motor. *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics ICSD 2004*, 2, 868-871, 2004.
93. Guz I.A., Rodger A.A., Guz A.N., Rushchitsky J.J.: Developing the mechanical models for nanomaterials. *Composites: Part A*, 38, 4, 1234-1250, 2007.
94. Guz N., Rushchitsky J.J., Guz I.A., Establishing fundamentals of the mechanics of nanocomposites. *International Applied Mechanics*, 43, 3, 247-271, 2007.
95. Haneman T.: Influence of dispersants on the flow behavior of unsaturated polyester-alumina composites, *Composites: Part A* 37, 2006, 735-741
96. Haq S.U., Jayaram S.H., Cherney E.A.: Performance of nanofillers in medium voltage magnet wire insulation under high frequency applications. *IEEE Transactions*, 14, 2, 407-426, 2007.
97. Haq S.U., Jayaram S.H., Cherney E.A., Raju G.G.: Space charge analysis in enamelled wires by using thermally stimulated depolarization current (TSDC). *Journal of Electrostatics*, 67, 12-17, 2009.
98. Haq S.U., Jayaram S.H., Cherney E.A., Simon L. C.: Partial discharge erosion of nano-filled enameled wires subjected to high frequency waveforms. *Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 396-399, 2006.
99. Hayase Y., Tanaka Y., Takada T., Murata Y., Sekiguchi Y., Reddy C.C.: Space charge suppression effect of nano-size fillers added to polymeric materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 183, 1-7, 2009.
100. Herrera-Alonso J.M., Marand E., Little J.C., Cox S.S.: Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions. *Journal of Membrane Science*. 337, 208-214, 2009.
101. Hong J. I., Winberg P., Schadler L. S., Siegel R. W.: Dielectric properties of zinc oxide/low density polyethylene nanocomposites. *Materials Letters*, 59, 473-476, 2005.
102. Hrach R., Novak S., Svec M.: Correlation between morphology and transport properties of composite films: Charge transport in composites. *Applied Surface Science*, 252, 5516-5520, 2006.

103. <http://alexandria.tue.nl/extra2/200712433.pdf>.
104. <http://catalogo.weg.com.br/files/wegnet/WEG-induction-motors-fed-by-pwm-frequency-converters-technical-guide-028-technical-article-english.pdf>
105. <http://encyklopedia.pwn.pl>
106. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2006:185:0001:0009:PL:PDF>
107. <http://ia700303.us.archive.org/4/items/experimentalres00faragoog/experimentalres00faragoog.pdf>
108. <http://www.intechopen.com/books/show/title/advances-in-nanocomposites-synthesis-characterization-and-industrial-applications>
109. http://proceedings.europeanmixing13.org/data/Ozcan-Taskin_and_Padron.pdf
110. http://rop.sejm.gov.pl/1_0ld/posiedzenia/pdf/0519706.pdf
111. <http://shared.a2zinventory.com/mfg/LincolnMotors/Library/tb-100.pdf>
112. <http://www.ab.com/support/abdrives/documentation/fb/1022.pdf>
113. http://www.calpoly.edu/~rhfernan/Nano%20Seminar/Nano_Coat_Seminar.pdf
114. http://www.centrum.pemp.pl/dokumenty/biblioteka/sz/2/silniki_energooszczedne.pdf
115. <http://www.centrum.pemp.pl/dokumenty/eco/eco7>
116. http://www.emt-india.net/Presentations2009/3L_2009Jun25_IT/Material/05-Japan%20Semiconductor%20Industry%20Contribution%20to%20Saving%20Energy.ppt
117. <http://www.freepatentsonline.com/4546041.pdf>
118. <http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/dyd/FMMwyklad.pdf>
119. http://www.marwie.net.pl/Do%20Pobrania/Download/podstawy_energoelektroniki.pdf
120. <http://www.mindfully.org/Plastic/Plastics-History.htm>
121. <http://www.mpoweruk.com/history.htm>
122. http://www.napolynet.eu/UserFiles/File/Duraccio_Napolynet.pdf
123. http://www.portal.pemp.pl/biblioteka/roboczy/PEMP_seria_wydawnicza_1.pdf
124. <http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780854042166/BK9780854042166-00001.pdf>
125. <http://www.sea.siemens.com/us/internet-dms/dt/ElectricMotorsComm/ElectricMotors/Docs/NEMA%20Application%20Guide%20for%20AC%20Adjustable%20Speed%20Drive%20Systems.pdf>
126. http://www.umass.edu/nano/NewFiles/FN14_RPI.pdf
127. <http://www.vonroll.ch/downloads/ANWWIDM.pdf>
128. <http://www.vonroll.com/downloads/ANISIDM.pdf>
129. http://www2.dupont.com/Electrical_Insulation_Systems/en_DE/assets/downloads/data-sheets/Voltron-E3598-english.PDF
130. Hu T., Juuti J., Jantunen H., Vilkmán T.: Dielectric properties of BST/polymer composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3997-4001, 2007.
131. Hu Y., Smith R.C., Nelson J.K., Schadler L.S.: Some mechanistic understanding of the impulse strength of nanocomposites. *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 15-18.10.2006, 31-34, 2006.
132. Huang J., He C., Liu X., Xu J., Tay Ch.S.S., Chow S.Y.: Organic–inorganic nanocomposites from cubic silsesquioxane epoxides: direct characterization of interphase, and thermomechanical properties. *Polymer*, 46, 7018-7027, 2005.

133. Huang X., Jiang P., Kim C., Ke Q., Wang G.: Preparation, microstructure and properties of polyethylene aluminum nanocomposite dielectrics. *Composites Science and Technology*, 68, 2134-2140, 2008.
134. Hub Ch., Harton S.E., Hunt M.A., Fink R., Ade H.: Influence of sample preparation and processing on observed glass transition temperatures of polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 16, 2270-2276, 2007.
135. Hughes A.: *Electric motors and drives: fundamentals, types and applications*, Third edition, Elsevier, 2006.
136. Hussain F.: Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, 40, 17, 1511-1575, 2006.
137. Iizuka T., Tanaka T.: Effects of nano silica filler size on treeing breakdown lifetime of epoxy nanocomposites. *Proc. of the 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 733-736,
138. Imai T., Sawa F., Yoshimitsu T., Ozaki T., Shimizu T., Yokohama T.-ku, Fuchu-shi F.: Preparation and insulation properties of epoxy-layered silicate nanocomposite. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 402-405, 2004.
139. Inuzuka K., Inano H., Hayakawa N., Hirose T., Hamaguchi M., Okubo H.: Partial Discharge Characteristics of Nanocomposite Enamelled Wire for Inverter-Fed Motor. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 594-597, 2006.
140. Ito T., Tomizawa K., Obika R.: Insulation wire, Patent nr JP2008257925, 2008.
141. Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K., Cassagnau P., Lesser A.J., Sternstein S.S., Buehler M.J.: Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 51, 3321-3343, 2010.
142. Jang C.M., Liu R. S., Du C.T., Huang T.S., Tu Y.C., Liu W.H., Wu W.C., Lin T.H.: Pulsed voltage surge resistant enamelled wires. Patent nr US6190770, 2001.
143. Jaszczuk W.: Czy mikrosilniki są rzeczywiście mikro?. *Nowa Elektrotechnika*, 10, 26, 2006.
144. Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., Sprenger S.: Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, 48, 530-541, 2007.
145. Juchniewicz J., Lisiecki J.: *Wysokonapięciowe układy izolacyjne*. Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1981.
146. Kacperski M.: Nanokompozyty polimerowe. *Kompozyty (Composites)*, 3, 7, 225-231, 2003.
147. Kacprzyk R.: Wybrane zagadnienia badań ładunku i jego zaniku w dielektrykach stałych. *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej* nr 41, Seria: Monografie nr 14. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 68-92, 2004.
148. Kanapitsas A., Pissis P., Kotsilkova R.: Dielectric studies of molecular mobility and phase morphology in polymer-layered silicate nanocomposites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305, 204-211, 2002.
149. Kashiwagi T., Morgan A.B., Antonucci J.M., VanLandingham M.R., Harris Jr. R.H., Awad W.H., Shields J.R.: Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 8, 2072-2078, 2003.
150. Kaufhold M., Borner G., Eberhardt M., Speck I.: Failure mechanism of the interturn insulation of low voltage electric machines fed by pulse-controlled inverters. *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, 12, 9 -16, 1996.
151. Kickelbick G.: Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*. 28, 83-114, 2008.
152. Kikuchi H., Yukimori Y.: Partial-discharge-resistant insulating varnish, insulated wire and method of making the same. Patent nr US20060240254, 2006.

153. Kim J., Lee K., Lee K., Bae J., Yang J., Hong S.: Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS; synergistic effect of triphenyl phosphate nanocomposite, epoxy resin, and silane coupling agent mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, 79, 201-207, 2003.
154. Kim B.K., Seo J.W., Jeong H.M.: Properties of waterborne polyurethane/nanosilica composite. *Macromolecular Research*, 11, 3, 198-201 2003.
155. Kirkici H., Serkan M., Koppisetty K.: Nano-dielectric materials in electrical insulation application. 31st Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society, IECON 2005, 2395-2399, 2005.
156. Koczara W.: Wpływ energoelektroniki na rozwój techniki oraz na energooszczędne wytwarzanie i użytkowanie energii elektrycznej. *Spektrum*, 9, 17-21, 2008.
157. Kowalczyk K., Spychaj T.: Powłoki epoksydowe modyfikowane nanocząstkami z farb wodorozcieńczalnych. *Kompozyty (Composites)*, 5, 2, 3-6, 2005.
158. Kozako M., Yamano S., Kido R., Ohki Y., Kohtoh M., Okabe S., Tanaka T.: Preparation and preliminary characteristic evaluation of epoxy/alumina nanocomposites. *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials ISEIM 2005*, 231-234, 2005.
159. Królikowski W., Roslaniec Z.: Nanokompozyty polimerowe. *Kompozyty (Composites)*, 4, 9, 3-16, 2004.
160. Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S.: One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 52, 699-913, 2007.
161. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P.: Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34, 479-515, 2009.
162. Laachachi A., Ruch D., Addiego F., Ferriol M., Cochez M., Lopez-Cuesta J.-M.: Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 9, 670-678, 2009.
163. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph.: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 63, 100-125, 2009.
164. Lau K.Y., Piah M.A.M.: Polymer nanocomposites in high voltage electrical insulation perspective: A Review. *Malaysian Polymer Journal*, 6, 1, 58-69, 2011.
165. Lee B.-W., Abothu I.R., Raj P.M., Yoon C.K., Tummala R.R.: Tailoring of temperature coefficient of capacitance (TCC) in nanocomposite capacitors. *Scripta Materialia*, 54, 7, 1231-1234, 2006.
166. Leonard H.W.: *Electrical Transmission of Power*. Patent nr US 463,802, 1891.
167. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.: Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, 453, 2007, 75-96, 2007.
168. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.: Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochimica Acta*, 454, 1-22, 2007.
169. Lewis T.J.: Nanometric dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1, 5, 812-825, 1994.
170. Li H., Liu G., Liu B., Chen W., Chen S.: Dielectric properties of polyimide/Al₂O₃ hybrids synthesized by in-situ polymerization. *Materials Letters*, 61, 7, 1507-1511, 2007
171. Li Z., Okamoto K., Ohki Y., Tanaka T.: Role of nano-filler on partial discharge resistance and dielectric breakdown strength of micro-Al₂O₃ / epoxy composites. *IEEE Proceedings of the 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 753-756, 2009.

172. Li L., Takahashi A., Hao J., Kikuchi R., Hayakawa T., Tsurumi T.-A., Kakimoto M.-A.: Novel polymer-ceramic nanocomposite based on new concepts for embedded capacitor application (I). *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 28, 4, 2005.
173. Li Q., Xue Q., Hao L., Gao X., Zheng Q.: Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites. *Composites Science and Technology*, 68, 2290-2296, 2008.
174. Liang J., Wang Y., Huang Y., Ma Y., Liu Z., Cai J., Zhang C., Gao H., Chen Y.: Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon* 47, 922-925, 2009.
175. Lienert K., Smidt L., Lehmann H.: Coating which is resistant to partial discharges, for enamelled wire. Patent nr US6337442, 2002.
176. Lines, M.G.: Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds*, 449, 242-245, 2008.
177. Ling A., Boggs S.A.: What is "Nano" in the context of a filled dielectric?: Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, 273-276, 2006.
178. Liu H., Brinson L.C.: Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 1502-1512, 2008.
179. Ma B., Gubanski S.M.: Dielectric properties and resistance to corona and ozone of epoxy compositions filled with micro- and nano-fillers. *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 672-677, 2009.
180. Ma J.-Z., Hu J., Zhang Z.-J.: Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process. *European Polymer Journal*, 43, 4169-4177, 2007.
181. MacCrone R.K., Nelson J.K., Smith R.C., Schadler L.S.: The use of electron paramagnetic resonance in the probing of the nano-dielectric interface. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 1, 197-204, 2008.
182. Makuła K., Magryta J., Roslaniec Z.: Właściwości i morfologia kompozytów elastomero-wych zawierających nanowłókna węglowe, *Elastomery*, 9, 4, 3-9, 2005.
183. Malesa M.: Nanonapełniacze kompozytów polimerowych, cz. I Krzemiany warstwowe. *Elastomery*, 8, 3, 12-17, 2004.
184. Malesa M.: Nanonapełniacze kompozytów polimerowych, cz. II Krzemionka, *Elastomery*, 10, 2, 10-15, 2006.
185. Man X., Jun-qiang F., Xiao-long C.: Conductive property of metal nano-particle/polymer composite dielectrics. *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating*, 83-86, 2008.
186. Mary D., Malec D., Nguyen M.Q., Werynski P., **Górnicka B.**, Therese L., Guillot Ph.: DC conduction current, dielectric strength and electroluminescence of standard, nanofilled and microfilled polyetherimide varnishes. *IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena CEIDP*, 18-23.10.2009, Virginia, 678-681, 2009.
187. Mazurek B., Moron L.: Polarization spectra analysis for the investigation of space charge in dielectric nanocomposites. *Materials Science-Poland*, 25, 3, 899-911, 2007.
188. Mazurek B., Moroń L., Zawadzka E.: Nanokompozyty polimerowe- struktura i właściwości dielektryczne. *Przegląd Elektrotechniczny*, 4, 80-83, 2008.
189. Mbaye A., Lebey T.: Analytical approach of pd activity in low voltage motors fed by inverters. *Proceedings of The 1998 IEEE 6th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics ICSD'98*, 161-164, 1998.
190. Melfi, M. J.: Low-Voltage PWM inverter-fed motor insulation issues, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 42, 1, 128-133, 2006.

191. Meneghetti P., Qutubuddin S.: Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 442, 74-77, 2006.
192. Minelli M., Baschetti M.G., Doghieri F.: Analysis of modeling results for barrier properties in ordered nanocomposite systems. *Journal of Membrane Science*, 327, 208-215, 2009.
193. Morshuis P.H.F.: Degradation of solid dielectrics due to Internal partial discharge: some thoughts on progress made and where to go now. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12, 5, 905-913, 2005.
194. Mosiński F.: Zagrożenia w układzie izolacyjnym silnika zasilanego z przekształtnika. *Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe*, 54, 36-42, 1997.
195. Mościcka-Grzesiak H.: Inżynieria wysokich napięć w elektroenergetyce, tom II. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 1999
196. Musiał E.: Zabezpieczanie silników zasilanych z pośrednich przemienników częstotliwości. *Biul. SEP INPE, Informacje o normach i przepisach elektrycznych*, 59-60, 3-35, 2004.
197. Nelson J.K., Thiticharwnpong Y., Hu. J.: Electrical properties of TiO₂ nanocomposites. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 719-722, 2003.
198. Nelson J.K.: Overview of nanodielectrics: insulating materials of the future. *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo*, nr 22-24, 229-235, 2007.
199. Nelson J.K.: *Dielectric Polymer Nanocomposites*, 1st Edition, Spinger 2010.
200. Nelson J.K., Fothergill J.C., Dissado L.A., Peasgood W.: Towards an understanding of nanometric dielectrics. *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 295-298, 2002.
201. Nelson J.K., Fothergill J.C.: Internal Charge Behaviour of Nanocomposites, *Nanotechnology*, 15, 5, 586-595, 2004.
202. Nelson J.K., Hu Y.: The impact of nanocomposite formulations on electrical voltage endurance. *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics ICSD 2004*, 2, nr 5-9, 832-835, 2004.
203. Nelson J.K., Utracki L.A.: Macrone R.K., Reed W.: Role of the interface in determining the dielectric properties of nanocomposites, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 314-317, 2004.
204. Nguyen M.Q., Malec D., Mary D., Werynski P., **Gornicka B.**, Therese L., Guillot Ph.: Investigations on dielectric properties of enameled wires with nanofilled varnish for rotating machines fed by inverters. *IEEE Proceeding on Electrical Insulation Conference*, 377-381, 2009.
205. Nguyen M.Q., Malec D., Mary D., Werynski P., **Gornicka B.**, Therese L., Guillot Ph.: Nowy rodzaj lakieru domieszkowany nanocząstkami SiO₂. *Zeszyty problemowe - Maszyny Elektryczne*, 84, 211-216, 2009.
206. Nguyen, M.Q. Malec, D. Mary, D. Werynski, P. **Gornicka, B.** Therese, L. Guillot, Ph.: Silica nanofilled varnish designed for electrical insulation of low voltage inverter-fed motors. *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17, 5, 1349-1356, 2010.
207. Nobel M.L., Picken S.J., Mendes E.: Waterborne nanocomposite resins for automotive coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 58, 96-104, 2007.
208. Norma ANSI/NEMA MW 1000 Magnet Wire, 2008
209. Norma ASTM D3145:2008 Standard Test Method for Thermal Endurance of Electrical Insulating Varnishes by the Helical Coil Method
210. Norma ASTM D4733-03:2009, Standard Test Methods for Solventless Electrical Insulating Varnishes

211. Norma IEC/TS 60034-18-41: 2006, Evaluation and qualification of electrical insulation systems used in rotating electrical machines when fed from voltage converters. Committee Draft 24.10.2003.
212. Norma IEC/TS 60034-18-42: 2008, Rotating electrical machines - Part 18-42: Qualification and acceptance tests for partial discharge resistant electrical insulation systems (Type II) used in rotating electrical machines fed from voltage converters.
213. Norma NEMA MG 1-2006: Motors and Generators, Section IV Performance Standards Applying to all Machines, Part 30—Application Considerations for Constant Speed Motors Used on a Sinusoidal Bus With Harmonic Content and General Purpose Motors Used with Adjustable-Voltage or Adjustable-Frequency Controls or Both, Part 31—Definite-Purpose Inverter-Fed Polyphase Motors.
214. Norma NEMA Standard Publication. Application Guide for AC Adjustable Speed Drive Systems, National Electrical Manufacturers Association, Rosslyn, Virginia, 2001.
215. Norma PKN-CLC/TS 60034-17:2006: Maszyny elektryczne wirujące - Część 17: Silniki indukcyjne klatkowe zasilane z przekształtników – Wskazówki dotyczące stosowania.
216. Norma PN-EN 60034-1: 2011, Maszyny elektryczne wirujące – Część 1: Dane znamionowe i parametry.
217. Norma PN-EN 60034-18-22:2002 Maszyny elektryczne wirujące – Część 18-22: Ocena funkcjonalna układów izolacyjnych – Procedury badawcze uzwojeń z przewodów nawojowych okrągłych – Klasyfikacja zmian i zamiennych składników izolacji.
218. Norma PN-EN 60317, Wymagania dotyczące poszczególnych typów przewodów nawojowych.
219. Norma PN-EN 60455-2:2002, Kompozycje reaktywne na bazie żywic stosowane na izolację elektryczną -- Część 2: Metody badań.
220. Norma PN-EN 60464-1:2003, Lakiery stosowane na izolację elektryczną – Część 1: Definicje i wymagania ogólne.
221. Norma PN-EN 60505:2008, Ocena i kwalifikacja układów elektroizolacyjnych.
222. Norma PN-EN 60851, Przewody nawojowe – Metody badań.
223. Norma PN-EN 61800-2:2000 Elektryczne układy napędowe mocy o regulowanej prędkości - Wymagania ogólne - Dane znamionowe niskonapięciowych układów napędowych mocy prądu przemiennego o regulowanej częstotliwości.
224. Obika R., Ishii R., Tatematsu Y., Osada K., Development of a magnet wire with superior inverter surge resistance. *Furukawa Review*, 24, 65-68, 2003.
225. Okubo H., Lu Y., Hayakawa N.: Partial discharge characteristics of inverter-fed motor coil samples under ac and surge voltage conditions, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 589-592, 2003.
226. Olejnik M.: Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków. *Techniczne Wyroby Włókiennicze*, 1-2, 25-31, 2008.
227. Olejnik M.: Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu - otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie. *Techniczne Wyroby Włókiennicze*. 3-4, 67-74, 2008.
228. Pagacz J., Pielichowski K.: Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii. *Czasopismo Techniczne. Chemia*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1-Ch, 133-147, 2007.
229. Pandey J., Raghunathareddy K., Pratheepkumar A., Singh R.: An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 2, Elsevier, 234-250, 2005.
230. Paul D.R., Robeson L.M.: Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.

231. Pavlidou S., Papaspyrides C.D.: A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198, 2008.
232. Pérez N.A., Sylvestre A., Augé J.L., Do M.T., Rowe S.: Dielectric spectroscopy in silicone rubber incorporating nanofillers, *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2006.
233. Piecyk L.: Nanokompozyty termoplastyczne. *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, 2, 20-25, 2006.
234. Pilawka R., Spychaj T.: Kleje epoksydowe z nanocząstkami do łączenia metali. *Kompozyty (Composites)*, 4, 9, 33-35, 2004.
235. Pissis P., Georgoussis G., Bershtein V.A., Neagu E., Fainleib A.M.: Dielectric studies in homogeneous and heterogeneous polyurethane/polycyanurate interpenetrating polymer networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305, 150-158, 2002.
236. Pitsa D., Vardakis G., Danikas M.G., Kozako M.: Electrical treeing propagation in nanocomposites and the role of nanofillers: simulation with the aid of cellular automata. *Journal of Electrical Engineering*, 61, 2, 125-128, 2010.
237. Plamitzer A.M.: *Maszyny elektryczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1982.
238. Pohlmann F., Busch R.: Investigations of magnet wire enamels and impregnants especially for inverter-fed motors. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2, 587-591, 2000.
239. *Poradnik materiałoznawstwa elektrycznego*, Praca zbiorowa, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa, 787-790, 1959.
240. Przybylski J., Szulc Z.: Napęd elektryczny - czy faktycznie to takie proste. *Napędy i Sterowanie*, 1, 1999.
241. Puzkansky B.: Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*, 41, 645-662, 2005.
242. Ramajo L.A., Cristóbal A.A., Botta P.M., Porto López J.M., Reboredo M.M., Castro M.S.: Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄/epoxy composites, *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*, 40, 4, 388-393, 2009.
243. Ramanathan T., Stankovich S., Dikin D.A., Liu H., Shen H., Nguyen S.T., Brinson L.C.: Graphitic Nanofillers in PMMA Nanocomposites – An investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 2097-2112, 2007.
244. Rätzke S., Kindersberger J.: Erosion behaviour of nano filled silicone elastomers, *Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering*, Tsinghua University, Beijing, China, 25-29.08.2005, 1-6, 2005.
245. Rausch, H. J.: Systemy impregnacji – porównanie lakierów i żywic pod względem ekonomicznym, ekologicznym i technicznym. *Zeszyty Problemowe - Maszyny Elektryczne*, 82, 259, 2009.
246. Reading M., Vaughan A.S.: Dispersion and rheology of poly(ethylene oxide) MMT nanocomposites. *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena*, 37-40, 2008.
247. Renukappa N.M., Siddaramaiah R.D., Sudhaker S.J., Sundara R., Lee J.H.: Dielectric properties of carbon black: SBR composites. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 20, 648-656, 2009.
248. Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu H., Zeng H., Wetzel B., Friedrich K.: Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites. *Industrial Lubrication and Tribology*, 53, 2, 72-77, 2001.
249. Roy M., Nelson J.K., MacCrone R.K., Schadler L.S.: Candidate mechanisms controlling the electrical characteristics of silica/XLPE nanodielectrics. *Journal of Materials Science*, 42, 3789-3799, 2007.

250. Roy M., Nelson J.K., MacCrone R.K., Schadler L.S., Reed C.W., Keefe R., Zenger W.: Polymer nanocomposite dielectrics - the role of the interface. *Trans. IEEE, DEI-12*, 629-643, 2005.
251. Roy M., Nelson J.K., Reed C.W., MacCrone R.K., Keefe R.J., Zenger W., Schadler L.S.: Polymer nanocomposite dielectrics – the role of the interface. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4, 629-643, 2005.
252. Roy M., Reed C.W., MacCrone R.K., Schadler L.S., Nelson J.K., Keefe R., Zenge W.: Evidence for the role of the interface in polyolefin nanocomposites. *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 5-9.06.2005, Kitakyushu, Japan, 2005.
253. Ruiz-Perez L., Royston G.J., Patrick J., Fairclough A., Ryan A.J.: Toughening by nanostructure. *Polymer*, 49, 4475-4488, 2008.
254. Runge J.: Hot melt resin. The modern alternative to the manufacturing of enamelled wire. *BASF Lacke & Farben, Wire*, 41, 3, 209-212, 1991.
255. Ryan K.P., Cadek M., Nicolosi V., Blond D., Ruether M., Armstrong G., Swan H., Fonseca A., Nagy J.B., Maser W.K., Blau W.J., Coleman J.N.: Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with poly(vinyl alcohol). *Composites Science and Technology*, 67, 7-8, 1640-1649, 2007.
256. San S.E., Yerli Y., Okutan M., Yılmaz F., Gunaydın O., Hames Y.: Temperature dependency of electrical behaviors in single walled carbon nanotube/conducting polymer composites. *Materials Science and Engineering B*, 138, 284-288, 2007.
257. Sarathi R., Kumar P.R., Sahu R.K.: Analysis of surface degradation of epoxy nanocomposite due to tracking under AC and DC voltages. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 560-568, 2007.
258. Sarathi R., Sahu R., Danikas M.G.: Understanding the mechanical properties of epoxy nanocomposite insulating materials. *Journal of Electrical Engineering*, 60, 6, 358-361, 2009.
259. Sargsyan A., Tonoyan A., Davtyan S., Schick Ch.: The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data. *European Polymer Journal*, 43, 3113-3127, 2007.
260. Shahzada A., Sharif A.: Agnihotry S A: Synthesis and characterization of *in situ* prepared poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Bulletin Materials of Science*, 30, 1, 31-35, 2007.
261. Singha S., Thomas M.J.: Dielectric properties of epoxy nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 1, 12-23, 2008.
262. Sionkowski G., Kaczmarek H.: Polimery z nanocząstkami srebra – wybrane układy – otrzymanie, właściwości, zastosowania. *Polimery*, 55, 7-8, 545-551, 2010.
263. Sipaut C.S., Ahmad N., Adnan R., Rahman I., Bakar M.A., Ismail J., Chee C.K.: Properties and morphology of bulk epoxy composites filled with modified fumed silica-epoxy nanocomposites. *Journal Applied of Science*, 7, 1, 27-34, 2007.
264. Smaoui H., Mir L.E.L., Guermazi H., Agnel S., A. Toureille: Study of dielectric relaxations in zinc oxide-epoxy resin nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 316-321, 2009.
265. Smith R. C., Liang C., Landry M., Nelson J.K., Schadler L.S.: The mechanisms leading to the useful electrical properties of polymer nanodielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 1, 187-196, 2008.
266. Snopczyński T., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Hernik A., Korcz W., Ludwicki J. K.: Nanotechnologia - Możliwości i zagrożenia. *Roczn. PZH* 2009, 60, 2, 101-111, 2009.
267. Sowwan M., Faroun M., Musa I., Ibrahim I., Makharza S., Sultan W., Dweik H.: Study on the morphology of polyacrylamide - silica fumed nanocomposite thin films. *International J Phys Sci*, 3, 6, 144-147, 2008.

268. Sridhar A., Joy M. T.: Electrical treeing in polymer nanocomposites. Fifteenth National Power Systems Conference (NPSC), IIT Bombay, 351-355, 2008.
269. Stone G.C., Boulter E. A., Culbert I., Dhirani H.: Electrical insulation for rotating machines - design, evaluation, aging, testing and repair, Wiley-IEEE Press, 2004.
270. Sun L., Boo W.-J., Clearfield A., Sue H.-J., Pham H.Q.: Barrier properties of model epoxy nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 318, 129-136, 2008.
271. Sun Y., Zhang Z., Wong C.P.: Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer*, 46, 2297-2305, 2005.
272. Szymaniec S.: Diagnostyka stanu izolacji silników indukcyjnych wysokonapięciowych off-line w przemyśle. *Zeszyty Problemowe - Maszyny Elektryczne*, 71, 77-82, 2005.
273. Tanaka T., Kozako M., Fuse N., Ohki Y.: Proposal of multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4, 669-681, 2005.
274. Tanaka T.: Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12, 5, 914-928, 2005.
275. Tanaka T.: Multi-core model for nanodielectrics as fine structures of interaction zones. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 713-716, 2005
276. Tarifa J.M.M., Feito J.S., Duarte H.A.: Turn to turn insulation ageing diagnosis using frequency response analysis. *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2004*, 2, 880-883, 2004.
277. Thostenson E.T., Li Ch., Chou T.-W.: Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65, 491-516, 2005.
278. Thurman C.E.: Trickle impregnation of small motors. *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, 5, 3, 30-35, 1989.
279. Tjong S.C., Liang G.D., Bao S.P.: Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold. *Scripta Materialia*, 57, 461-464, 2007.
280. Tjong S.C., Liang G.D.: Electrical properties of low-density polyethylene/ZnO nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 100, 1-5, 2006.
281. Tjong S.C.: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering, R* 53, 73-197, 2006.
282. Trajdos M.: Jakże kable lubią falowniki. *Zeszyty Problemowe-Maszyny Elektryczne*, 71, 31-35, 2005.
283. Tuncer E., Souers I.: Industrial applications perspective of nanodielectrics. *Dielectric Polymer Nanocomposites*, rozdz. 11, Springer, 321-338, 2010.
284. Tunia H., Winiarski B.: *Energoelektronika*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1994.
285. VanderHart D.L., Asano A., Gilman J.W.: Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe³⁺ on nuclear spins. *Chemistry of Materials*, 13, 10, 3781- 3795, 2001.
286. Vega-Baudrit J., Sibaja-Ballesteros M., Vázquez P., Nuñez S., Jose M.: Kinetics of isothermal degradation studies in adhesives by thermogravimetric data: Effect of hydrophilic nanosilica fillers on the thermal properties of thermoplastic polyurethane-silica nanocomposites. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2, 3, 220-226, 2008.
287. Wang Ch., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D.: Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Progress in Polymer Science*, 29, 1079-1141, 2004.

288. Wang S.-F. , Wang Y.-R. , Cheng K.-Ch. , Hsiao Y.-P.: Characteristics of polyimide/barium titanate composite films. *Ceramics International*, 35, 265-268, 2009.
289. Winkeler M.: Magnet wire enamels – Which one?. P D George Co, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 7, 4, 61-64, 1991.
290. Winkeler M., Goetter R.W.: Nanomaterials in liquid insulation to improve moisture resistance and pulse endurance in inverter duty motor applications. *IEEE Electrical Insulation Conference EIC 2009*, 401-404, 2009.
291. Wu W., He T., Chen J.-f., Zhang X., Chen Y.: Study on in situ preparation of nano calcium carbonate/PMMA composite particles. *Materials Letters*, 60, 2410-2415, 2006.
292. Wu J., Yang Sh., Gao Sh., A. Hu, Liu J. , Fan L. : Preparation, morphology and properties of nano-sized Al₂O₃/polyimide hybrid films. *European Polymer Journal*, 41, 73-81, 2005.
293. Wu W., Ke Y.: The absorption and thermal behaviors of PET-SiO₂ nanocomposite films. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1455-1461, 2006.
294. Yang-Chuan K., Guang-Yao W., Yi W.: Preparation, morphology and properties of nanocomposites of polyacrylamide copolymers with monodisperse silica. *European Polymer Journal*, 44, 2448-2457, 2008.
295. Yin W.: Dielectric Properties of an improved magnet wire for inverter-fed motors. *Electrical Insulation Magazine*, IEEE, 13, 4, 17-23, 1997.
296. Yin W.: Failure mechanism of winding insulations in inverter-fed motors. *Electrical Insulation Magazine*, IEEE, 13, 6, 18-23, 1997.
297. Yin W., Barta D.J.: Pulsed Voltage Surge Resistant Magnet Wire. Patent nr US5654095, 1987
298. Yin W., K. Bultemeier K., Barta D., Floryan D.: Improved magnet wire for inverter-fed motors. *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference. Proceedings*, 379-382, 1997.
299. Yin Y., Chen J., Yang J. Xiao D., Tu D., Yin R., Qian H.: Effect of space charge in nanocomposite of LDPE/TiO₂. *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 3, 913-916, 2003.
300. Yin Y., Dong X., Li Z., Li X.: The effect of electrically prestressing on DC breakdown strength in the nanocomposite of low-density polyethylene/nano-SiO_x. *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 372-376, 2007.
301. Yu S., Zhao J., Chen G., Juay Y.K., Yong M.Sh.: The characteristics of polyamide layered-silicate nanocomposites, *Journal of Materials Processing Technology*, 192-193, 410-414, 2007.
302. Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V.: New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties. *Polymer*, 48, 1306-1315, 2007.
303. Zhang Y.-H., Dang Z.-M., Fu S.-Y., Xin J.H., Deng J.-G., Wu J., Yang S., Li L.-F., Yan Q.: Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films. *Chemical Physics Letters*, 401, 553-557, 2005.
304. Zhang J., Jiang D.D., Wang D., Wilkie Ch.A.: Styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay with high inorganic content. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2665-2674, 2006.
305. Zhang C., Stevens G.C.: The dielectric response of polar and non-polar nanodielectrics, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 2, 606-617, 2008.
306. Zhang G., Wu G., Tong L., He E.: Study of nano TiO₂ filler in the corona-resistant magnetic wire insulation performance of inverter-fed motor. *Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials*, Japan, 180-183, 2005.

307. Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger Ch.: Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia*, 54, 1833-1842, 2006.
308. Zheng J., Ozisik R., Siegel R.W.: Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites. *Polymer*, 46, 10873-10882, 2005.
309. Zhou K., Wu G., Lei K., Wu J., Liu J.: Aging Time Effect on PD Characteristics under Continuous Pulse Voltage. International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, UK, 8-13.07.2007, 616-618, 2007.
310. Zhu A., Cai A., Zhou W., Shi Z.: Effect of flexibility of grafted polymer on the morphology and property of nanosilica/PVC composites. *Applied Surface Science* 254, 13, 3745-3752, 2008.
311. Zou C., Fothergill J. C., Fu M., Nelson J. K.: Improving the Dielectric Properties of Polymers by Incorporating Nanoparticles, Proceedings of the 10th International Conference on Electrical Insulation (INSUCON), Birmingham, 1-6, 2006,

Rękopis dostarczono dnia 04.11.2011 r.

INSULATION BASED ON POLYMER NANOCOMPOSITES IN APPLICATION TO LOW-VOLTAGE ELECTRICAL MOTORS

Barbara GÓRNICKA

ABSTRACT

The purpose of this work was presentation the proposition of solving a problem concern in the insulation of low-voltage motors driven by inverters with application of polymer nanocomposites. The work comprises the survey of insulating materials used in a low-voltage insulating system and description of problems with turn-to-turn insulation in inverter-driven motors, as well as current methods of solving them. Historical outline of the development of electrical motors, electroinsulating material based on organic materials, insulation of low-voltage motors and power electronic are also presented. Types and properties of polymer nanocomposites, methods of their production as well the present and future applications (in particular electroinsulating materials) have been described. The results of the own investigation of the conventional enamelled wires resistance to stresses induced by the PWM inverters have been presented. Moreover, the methods of obtaining NLPE nanocomposited enamels for winding wires have been used. The aforementioned method was developed with the participation of the author. The results of many years of author investigations in the domain of NLN nanocomposited impregnating varnishes are shown and discussed. It was stated in summary that NLPE and NLN varnishes, that create turn-to-turn insulation, show better properties in comparison to conventional varnishes. It concerns especially to the multiple higher resistance to partial discharges that appear under inverter pulse voltage. It was shown that the improvement of many properties in nanocomposites can be explained through the barrier

properties. Methods of analysis of polymer nanocomposites properties have been also proposed. Application of polymer nanocomposites in inverter-driven low-voltage motors should contribute to increase of their durability. It will allow to avoid the denomination of parameters of the electrical motors in the future.

Keywords: *squirrel electrical motor, low-voltage insulation system, turn-to-turn insulation, PWM inverter, enameled wire, impregnating varnish, polymer nanocomposite, partial discharges resistance*

Dr inż. Barbara GÓRNICKA ukończyła studia na Wydziale Elektrycznym Politechniki Wrocławskiej w 1973 roku, uzyskując tytuł magistra inżyniera elektryka i rozpoczęła pracę w Instytucie Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, w Pracowni Układów Izolacyjnych Niskiego Napięcia. Była kierownikiem Pracowni Przewodów Emaliowanych, a od 2000 jest kierownikiem Pracowni Lakierów Elektroizolacyjnych. W 2000 roku na Politechnice Wrocławskiej uzyskała stopień naukowy doktora nauk technicznych na podstawie rozprawy pt. „*Kompleksowa metoda oceny przewodów emaliowanych*”. Jest autorką oraz współautorką siedemdziesięciu jeden publikacji (w tym dwunastu w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej), jednego zgłoszenia patentowego oraz czterdziestu ośmiu raportów z prac badawczych. Uczestniczyła w trzech wdrożeniach, dotyczących układów izolacyjnych silników niskiego napięcia oraz lakierów na przewody emaliowane. Od ponad dwudziestu lat bierze udział w pracach normalizacyjnych, a od roku 2007 jest przewodniczącą Komitetu Technicznego ds. Prób Środowiskowych Wyrobów Elektrycznych. Jest też członkiem Polskiego Komitetu Materiałów Elektrotechnicznych. Recenzuje projekty NCBiR. Uczestniczyła w przygotowywaniu międzynarodowych projektów badawczych w 6PR oraz brała udział w dziesięciu projektach finansowanych przez MNiSW. Była kierownikiem dwóch projektów badawczych własnych, projektu badawczo-rozwojowego, projektu celowego, Programu Współpracy Polsko-Francuskiej Polonium oraz zadania w projekcie badawczym zamawianym. Obecnie realizuje dwa projekty badawcze. B. Górnicka została odznaczona Brązowym Krzyżem Zasługi, odznaką Zasłużony Pracownik Instytutu Elektrotechniki oraz Srebrną Odznaką SEP.