

ABSTRACT

In many polymer applications the ability to predict product lifetime is valuable because the costs of premature failure in actual end use can be high. For example, federal regulations require the estimation of component lifetime in nuclear reactors, while power companies need to know how long insulation in transformers and transmission lines will last. Thermogravimetric Analysis (TGA) provides a method for accelerating the lifetime testing of polymers so that short term experiments can be used to predict in-use lifetime.

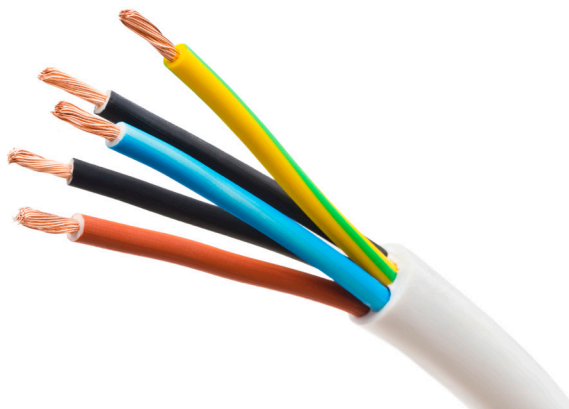
INTRODUCTION

Wire insulation is an important polymer application in which the insulated material to use must be resistant to an electric current. The evaluation of the long-term product lifetime of wire insulation materials is of vital importance, and a rapid way to do so is prominent. One test commonly used for estimating wire insulation lifetime is ANSI/ASTM procedure D-2307. In this procedure, twisted pairs of insulated wire are oven aged (for up to 50 days) at elevated temperatures (up to 240 °C) until voltage breakdown occurs. A series of such tests, performed at different oven temperatures, creates a semi-logarithmic plot of lifetime versus the reciprocal of failure temperature. The method assumes first order kinetics and uses extrapolation to estimate the long lifetimes encountered at normal use temperature. The application of first order kinetics to the estimation of polymer lifetimes is particularly arbitrary. Many polymers are known to decompose with first order kinetics. For those that do not, the earliest stages of decomposition can be approximated well with first order kinetics. [1,2,3,4,5]. This procedure, while useful, is very time consuming, often taking many months particularly for highly stable materials. As more and more stable polymeric electrical insulation materials are introduced, the time needed for a full series of tests become excessive. Therefore, it is desirable, if not necessary, to find a more practical technique.

Thermogravimetric Analysis (TGA), which monitors weight changes in a material as temperature changes, offers a viable alternative to oven aging. In the TGA approach, the material is heated at several different rates through its decomposition region. From the resultant thermal curves, the temperatures for a constant decomposition level are determined. The kinetic activation energy is then determined from a plot of the logarithm of the heating rate versus the reciprocal of the temperature of constant decomposition level. This activation energy may then be used to calculate estimated lifetime at a given temperature or the maximum operating temperature for a given estimated lifetime. This TGA approach requires a minimum of three different heating profiles per material. However, even with the associated calculations, the total time to evaluate a material is less than one day. With an automated TGA such as the TA Instruments TGA 5500, the actual operator time is even lower with overnight evaluation being possible.

EXPERIMENTAL

The specific experimental conditions used (such as temperature range and specimen atmosphere) depend upon the material being tested. However experimental design and data reduction are similar for each material. In the analysis illustrated here, commercial polymers Polytetrafluoroethylene (PTFE) (Sigma Aldrich, powder, particle size >40 µm) and Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE or PTFCE) (Eastman Organic Chemicals, pellets), which are high temperature fluoropolymer materials used in wire insulation applications were examined.



The sample sizes were 48 ± 2 mg for PTFE and 46 ± 2 mg for PCTFE. Decomposition profiles were obtained while heating at 1, 2, 5, 10 and 20 °C/min in Nitrogen as purge gas, between 200 °C and 700 °C. The profile during the first 25% of sample weight loss was used for subsequent calculations.

All tests were done in duplicate.

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 display the overlaid weight loss curves at several different heating rates for PTFE and PCTFE respectively. The first step in the data analysis process is the choice of level of decomposition. Typically, a value early in the decomposition profile is desired since the mechanism here is more likely to be that of the actual product failure. On the other hand, taking the value too early on the curve may result in the measurement of some volatilization (e.g. moisture) which is not involved in the failure mechanism. A value of 5% decomposition level (sometimes called “conversion”) is a commonly chosen value. A 5% conversion rate usually corresponds to the beginning of the degradation process, and this level of degradation can cause a significant decrease of the mechanical properties of a material. Other values may be selected to provide correlation with other types of lifetime testing [6].

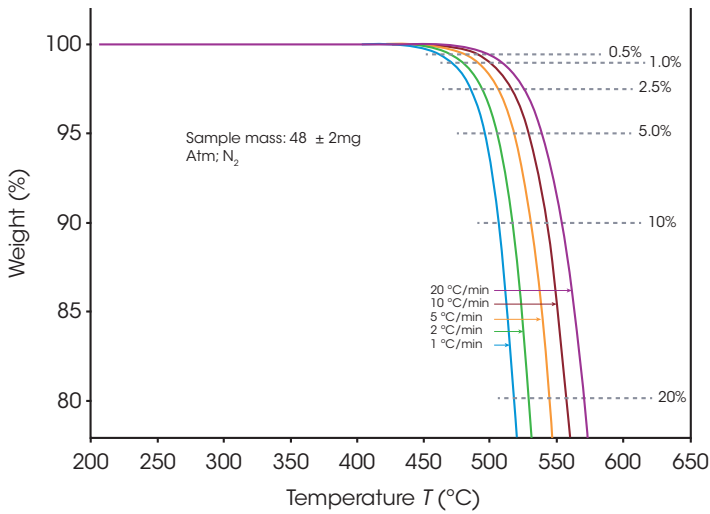


Figure 1. Overlay of PTFE TGA thermograms

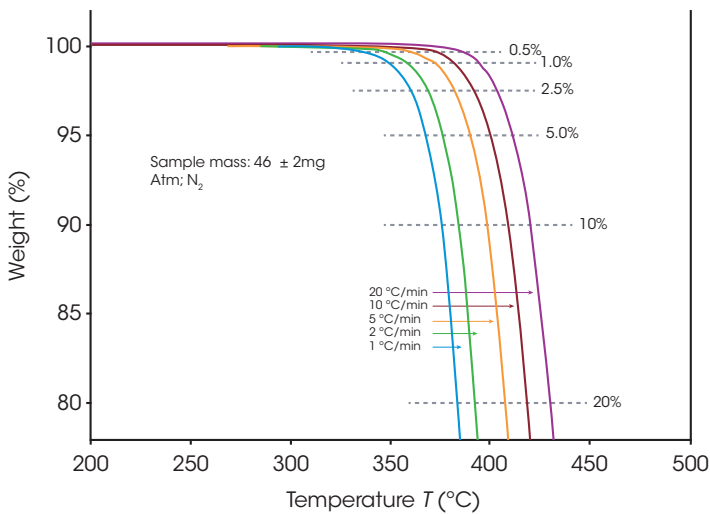


Figure 2. Overlay of PCTFE TGA thermograms

Using the selected value of conversion, the temperature (in kelvin) at that conversion level is measured for each thermal curve. A plot of the logarithm of the heating rate versus the corresponding reciprocal temperature at constant conversion is prepared. The plotted data should produce a straight line.

Figures 3 and 4 show a series of such lines created from the four curves shown in Figures 1 and 2 by plotting data at different conversion levels. If the particular specimen decomposition mechanism were the same at all conversion levels, the lines would all have the same slope. This is not the case here. The lines for the low conversion cases are somewhat different from those of 5% and higher conversion. This justifies our selection of 5% conversion as the “best” point of constant conversion for the purposes of this test.

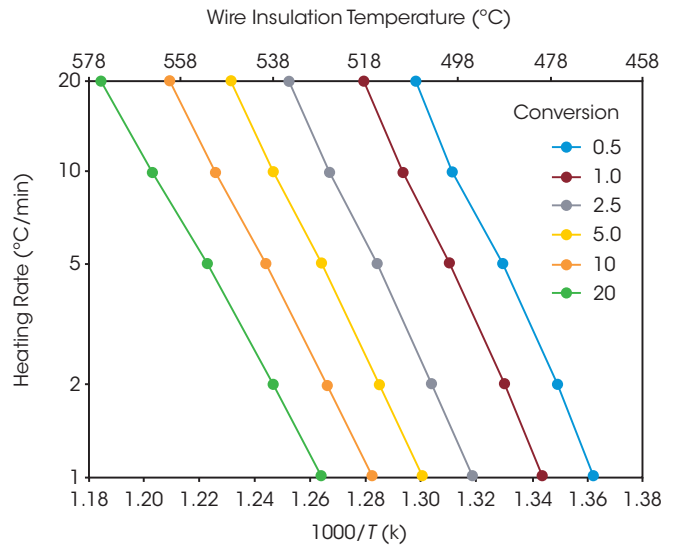


Figure 3. Log Heating Rate vs Temperature of PTFE Constant Conversion

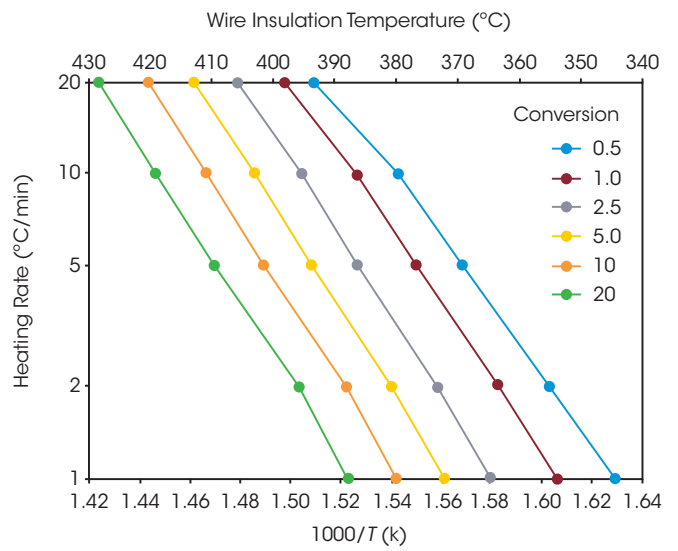


Figure 4. Log Heating Rate vs Temperature of PCTFE Constant Conversion

The next step in the process is the calculation of activation energy (E) from the slopes in Figures 3 and 4 using the method of Flynn and Wall [7, 8].

$$E = \frac{-R}{b} \left[\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (1)$$

Where:

- E = Activation Energy (J/mol)
- R = Gas Constant (8.314 J/mol K)
- T = Temperature at Constant Conversion (K)
- β = Heating Rate (°C/min)
- b = Constant, approximation derivative (0.457) [7]

The value of the derivative term (d log β) / [d (1/T)] is the slope of the line in Figures 3 and 4.

The value for the constant b (given in tabular form in references [7] and [8]) will vary depending upon the value of E/RT . Therefore, an iterative process must be used where E is first estimated by replacing in equation (1) the suggested b value above and the calculated slope of the lines in Figures 3 and 4; next calculate the value for E/RT_c , where T_c is the temperature at constant conversion for the heating rate closest to the midpoint of the experimental heating rates [7], (for example, if conversion is 5%, $T_c = 791.2\text{K}$, which corresponds to the temperature at $5^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate at that conversion). then, using the obtained value for E/RT_c , choose a corresponding value for b from table 1 in reference [7] (see Appendix A).

This process is continued until E no longer changes with successive iterations.

The activation energy values and the corresponding values for E/RT calculated for the conversion cases shown in figures 3 and 4 are presented below (For all iterations, T_c is the temperature at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ at each specific conversion).

ACTIVATION ENERGY FOR PTFE (Wire Insulation Decomposition)		
Conversion %	E/RT	Activation Energy (kJ/mol)
0.5	59	373.49
1.0	59	374.41
2.5	56	365.38
5.0	53	346.21
10	49	325.0
20	44	301.85

ACTIVATION ENERGY FOR PCTFE (Wire Insulation Decomposition)		
Conversion %	E/RT	Activation Energy (kJ/mol)
0.5	40	211.74
1.0	41	222.18
2.5	43	237.09
5.0	43	238.68
10	43	238.43
20	41	238.68

Using the activation energy obtained for the conversion rate of 5%, an analysis of the lifetime of the polymer in relation to different temperatures can be done by using the following equation, proposed by Toop [9]:

$$\log t_f = \frac{E}{2.303RT_f} + \log \left[\frac{E}{\beta R} \cdot P(X_f) \right] \quad (2)$$

Where:

t_f = Estimated Time to Failure (min)

E = Activation Energy (J/mol)

T_f = Failure Temperature (K)

R = Gas Constant (8.314 J/mol K)

$P(X_f)$ = A function whose values depend on E at the failure temperature.

T_c = Temperature at constant conversion at β (K)

β = Heating rate ($^\circ\text{C}/\text{min}$) (closest to the midpoint of the experimental heating rates)

To calculate the estimated time to failure (t_f), the value for the temperature (T_c) at the constant conversion point is first selected for a slow heating rate (β) (for this study, T_c is the temperature at 5% weight loss and β is $5^\circ\text{C}/\text{min}$). This value, along with the activation energy (E) is used to calculate the quantity E/RT . The E/RT value is then used to select a value for $\log P(X_f)$ from the numerical integration table given in reference [9] (see Appendix B). The numerical value for $P(X_f)$ can then be calculated by taking the antilogarithm. Selection of a value for failure (or operation) temperature (T_f) permits the calculation of t_f from equation 2 above.

Rearrangement of equation 2 yields a form which may be used to calculate the maximum use temperature (T_f) for a given lifetime (t_f).

$$T_f = \frac{E/2.303R}{\log t_f - \log \left[\frac{E}{\beta R} \cdot P(X_f) \right]} \quad (3)$$

Equation 2 may be used to create a plot, similar to the ones in Figures 5 and 6, in which (the logarithm of) estimated lifetime is plotted versus (the reciprocal of) the failure temperature. From a plot of this nature, the dramatic increase in estimated lifetime for a small decrease in temperature can be more easily visualized.

Kinetic parameters may also be determined by other thermoanalytical techniques. Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Pressure DSC may be used to obtain such parameters for using in the estimation of thermal hazard potential of chemicals [10].

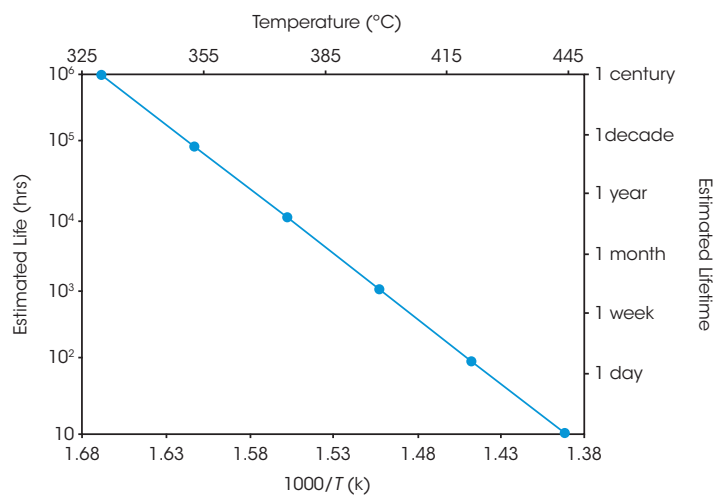


Figure 5. Estimated lifetime (hrs) (log scale) vs the reciprocal of the failure temperature for PTFE at 5% weight loss

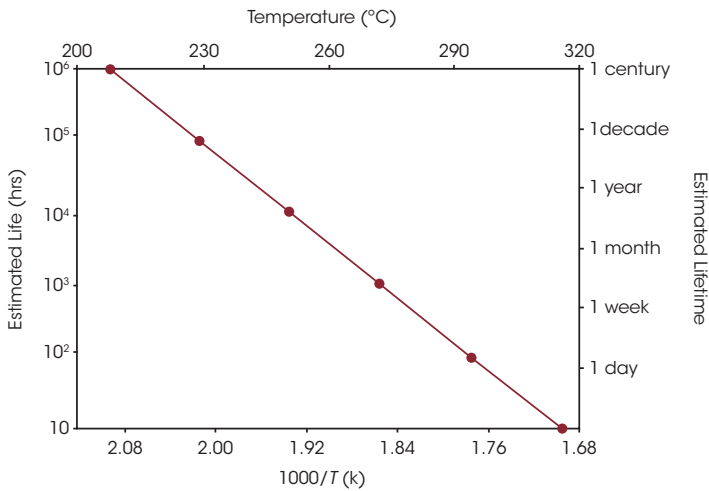


Figure 6. Estimated lifetime (hrs) (log scale) vs the reciprocal of the failure temperature for PCTFE at 5% weight loss

CONCLUSIONS

The kinetic analysis of the thermogravimetry of polymers involves comparison of data from tests performed at different temperature programs, at least three different heating rates per material must be used. In this study, the estimated lifetime of polymeric materials used in wire insulation applications can be conducted using the TGA approach, which is an alternative to the time consuming oven aged technique.

REFERENCES

1. ASTM D2307 - 07a (2013), Standard Test Method for Thermal Endurance of Film-Insulated Round Magnet Wire. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
2. IEEE Guide for the Statistical Analysis of Thermal Life Test Data," in ANSI/IEEE Std 101-1987(R2010) (Revision of IEEE Std 101-1972), vol., no., pp.1-34, 31 Dec. 1988.

3. IEEE Standard Test Procedure for Evaluation of Systems of Insulation for Dry-Type Specialty and General-Purpose Transformers," in ANSI/IEEE Std 259-1999, 15 Sep. 1999.
4. IEEE Test Procedure for Evaluation of Insulation Systems for Electronics Power Transformers," in IEEE No 266-1969, vol., no., pp.1-14, 26 March 1969.
5. IEEE Trial-Use Standard: General Guide for Qualifying Class I Electric Equipment for Nuclear Power Generating Stations," in IEEE No 323, April 1971, vol., no., pp.1-7, 1 April 1971.
6. L. Krizanovsky, et. al. materials. J. Therm. Anal., 13, 571 (1978).
7. ASTM E1641-18, Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org
8. Flynn, J.H. and Wall, L.A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. Polymer Letters, 4, 323-328 (1966)
9. D.J. Toop, "Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamels", IEEE Trans. Elec. Insul., E1-6, 2 (1971).
10. ASTM E698-18, Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org

ACKNOWLEDGEMENT

This note was edited by Yaritza Sanchez, Applications Support Engineer at TA Instruments.

For more information or to request a product quote, please visit www.tainstruments.com/ to locate your local sales office information.

Appendix A

Table to obtain an estimate b value from a calculated E/RT value,
ASTM E1641-04 [7]

<i>E/RT</i>	<i>a</i>	<i>b(1/K)</i>
8	5.3699	0.5398
9	5.8980	0.5281
10	6.4167	0.5187
11	6.928	0.511
12	7.433	0.505
13	7.933	0.500
14	8.427	0.494
15	8.918	0.491
16	9.406	0.488
17	9.890	0.484
18	10.372	0.482
19	10.851	0.479
20	11.3277	0.4770
21	11.803	0.475
22	12.276	0.473
23	12.747	0.471
24	13.217	0.470
25	13.686	0.469
26	14.153	0.467
27	14.619	0.466
28	15.084	0.465
29	15.547	0.463
30	16.0104	0.4629
31	16.472	0.462
32	16.933	0.461
33	17.394	0.461
34	17.853	0.459
35	18.312	0.459
36	18.770	0.458
37	19.228	0.458
38	19.684	0.456
39	20.141	0.456
40	20.5967	0.4558
41	21.052	0.455
42	21.507	0.455
43	21.961	0.454
44	22.415	0.454
45	22.868	0.453
46	23.321	0.453
47	23.774	0.453
48	24.226	0.452
49	24.678	0.452
50	25.1295	0.4515
51	25.5806	0.4511
52	26.0314	0.4508
53	26.4820	0.4506
54	26.9323	0.4503
55	27.3823	0.4500
56	27.8319	0.4498
57	28.2814	0.4495
58	28.7305	0.4491
59	29.1794	0.4489
60	29.6281	0.4487

Appendix B

Table to calculate P(Xf) for determination of Estimated Lifetime vs reciprocal of Temperature, Toop [9]

$$\text{TABULATION OF } -\log p(x') = -\log \left[\frac{1}{x'e^{x'}} - \int_{x'}^{\infty} \frac{dx}{xe^x} \right]$$

		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10	6.4157	0.0515	0.1030	0.1544	0.2057	0.2569	0.3081	0.3591	0.4101	0.4611
11	6.9276	0.0508	0.1015	0.1522	0.2028	0.2533	0.3038	0.3542	0.4046	0.4549
12	7.4327	0.0502	0.1003	0.1504	0.2004	0.2504	0.3004	0.3502	0.4001	0.4499
13	7.9323	0.0497	0.0993	0.1489	0.1985	0.2480	0.2975	0.3469	0.3963	0.4456
14	8.4273	0.0493	0.0985	0.1477	0.1968	0.2459	0.2950	0.3440	0.3930	0.4420
15	8.9182	0.0489	0.0978	0.1466	0.1954	0.2441	0.2929	0.3415	0.3902	0.4388
16	9.4056	0.0486	0.0971	0.1456	0.1941	0.2425	0.2910	0.3393	0.3877	0.4360
17	9.8900	0.0483	0.0965	0.1448	0.1930	0.2411	0.2893	0.3374	0.3855	0.4336
18	10.3716	0.0480	0.0960	0.1440	0.1919	0.2399	0.2878	0.3356	0.3835	0.4313
19	10.8507	0.0478	0.0956	0.1433	0.1910	0.2387	0.2864	0.3341	0.3817	0.4293
20	11.3277	0.0476	0.0951	0.1427	0.1902	0.2377	0.2852	0.3326	0.3801	0.4275
21	11.8026	0.0474	0.0948	0.1421	0.1895	0.2368	0.2841	0.3314	0.3786	0.4259
22	12.2757	0.0472	0.0944	0.1416	0.1888	0.2359	0.2831	0.3302	0.3773	0.4244
23	12.7471	0.0471	0.0941	0.1411	0.1881	0.2351	0.2821	0.3291	0.3760	0.4230
24	13.2170	0.0469	0.0938	0.1407	0.1876	0.2344	0.2813	0.3281	0.3749	0.4217
25	13.6855	0.0468	0.0935	0.1403	0.1870	0.2338	0.2805	0.3272	0.3739	0.4205
26	14.1527	0.0467	0.0933	0.1399	0.1865	0.2331	0.2797	0.3263	0.3729	0.4194
27	14.6187	0.0465	0.0931	0.1396	0.1861	0.2326	0.2791	0.3255	0.3720	0.4184
28	15.0836	0.0464	0.0928	0.1393	0.1857	0.2320	0.2784	0.3248	0.3711	0.4175
29	15.5474	0.0463	0.0926	0.1390	0.1853	0.2315	0.2778	0.3241	0.3704	0.4166
30	16.0103	0.0462	0.0925	0.1387	0.1849	0.2311	0.2773	0.3235	0.3696	0.4158
31	16.4722	0.0461	0.0923	0.1384	0.1845	0.2306	0.2768	0.3229	0.3689	0.4150
32	16.9333	0.0461	0.0921	0.1382	0.1842	0.2302	0.2763	0.3223	0.3683	0.4143
33	17.3936	0.0460	0.0920	0.1379	0.1839	0.2299	0.2758	0.3217	0.3677	0.4136
34	17.8532	0.0459	0.0918	0.1377	0.1836	0.2295	0.2754	0.3212	0.3671	0.4130
35	18.3120	0.0458	0.0917	0.1375	0.1833	0.2292	0.2750	0.3208	0.3666	0.4124
36	18.7701	0.0458	0.0916	0.1373	0.1831	0.2288	0.2746	0.3203	0.3661	0.4118
37	19.2276	0.0457	0.0914	0.1371	0.1828	0.2285	0.2742	0.3199	0.3656	0.4112
38	19.6845	0.0457	0.0913	0.1370	0.1826	0.2282	0.2739	0.3195	0.3651	0.4107
39	20.1408	0.0456	0.0912	0.1368	0.1824	0.2280	0.2735	0.3191	0.3647	0.4102
40	20.5966	0.0455	0.0911	0.1366	0.1822	0.2277	0.2732	0.3187	0.3642	0.4098
41	21.0519	0.0455	0.0910	0.1365	0.1820	0.2274	0.2729	0.3184	0.3638	0.4093
42	21.5066	0.0455	0.0909	0.1363	0.1818	0.2272	0.2726	0.3181	0.3635	0.4089
43	21.9609	0.0454	0.0908	0.1362	0.1816	0.2270	0.2724	0.3177	0.3631	0.4085
44	22.4148	0.0454	0.0907	0.1361	0.1814	0.2268	0.2721	0.3174	0.3628	0.4081
45	22.8682	0.0453	0.0906	0.1359	0.1812	0.2265	0.2718	0.3171	0.3624	0.4077
46	23.3212	0.0453	0.0906	0.1358	0.1811	0.2264	0.2716	0.3169	0.3621	0.4074
47	23.7738	0.0452	0.0905	0.1357	0.1809	0.2262	0.2714	0.3166	0.3618	0.4070
48	24.2260	0.0452	0.0904	0.1356	0.1808	0.2260	0.2712	0.3163	0.3616	0.4067
49	24.6779	0.0452	0.0903	0.1355	0.1806	0.2258	0.2709	0.3161	0.3612	0.4064
50	25.1294	0.0451	0.0903	0.1354	0.1805	0.2256	0.2707	0.3159	0.3610	0.4061

Example of use: 12 7.4327
0.3 0.1504 $\log p(12.34) = -7.6031$
0.04 0.0200 $p(12.34) = 2.494 \times 10^{-8}$
7.6031

where

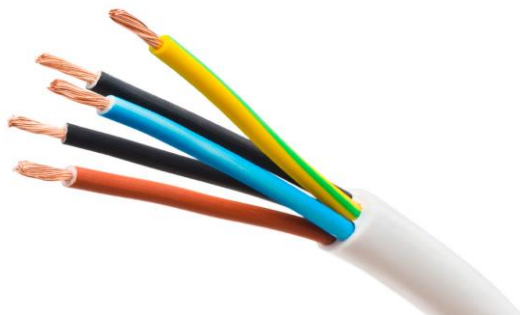
$$x = (E/R\theta) \quad (13b)$$

methods. There have been many attempts at approximations [21]-[23] and procedures that purport to avoid [24]. [25] this difficulty, although not always with

Where

$$X = (E/RT)$$

Dự đoán thời gian sử dụng của Polymer bằng phương pháp phân hủy động học TGA



ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong nhiều ứng dụng của polyme, khả năng dự đoán tuổi thọ của sản phẩm rất có giá trị vì hậu quả của việc hư hỏng sớm trong sử dụng cuối cùng thực tế có thể thiệt hại lớn về tài chính. Ví dụ: các quy định của liên bang yêu cầu ước tính thời gian tồn tại của thành phần trong lò phản ứng hạt nhân, trong khi các công ty điện cần biết cách điện dài bao nhiêu trong máy biến áp và truyền tải dòng sẽ kéo dài. Phân tích nhiệt trọng trường (TGA) cung cấp một phương pháp để đẩy nhanh quá trình kiểm tra vòng đời của polyme để rút ngắn ác thí nghiệm có thể được sử dụng để dự đoán thời gian sử dụng.

GIỚI THIỆU

Dây cách điện là một ứng dụng polyme quan trọng trong đó Vật liệu cách điện để sử dụng phải chịu được dòng điện. Các đánh giá tuổi thọ sản phẩm lâu dài của vật liệu cách điện dây có tầm quan trọng thiết yếu, phương pháp xác định nhanh chóng tuổi thọ là yếu tố cần được nhấn mạnh. Một phương pháp thường được sử dụng để ước tính tuổi thọ cách điện của dây là ANSI / ASTM D-2307. Trong quy trình này, các cặp dây cách điện xoắn lò được ủ (lên đến 50 ngày) ở nhiệt độ cao (lên đến 240°C) cho đến khi xảy ra đánh thủng điện áp. Một loạt các thử nghiệm như vậy, được thực hiện ở các nhiệt độ lò khác nhau, tạo ra đồ thị $\frac{1}{2}$ logarite của thời gian tồn tại so với nghịch đảo của nhiệt độ hư hỏng. Các phương pháp giả định động học bậc nhất và sử dụng phép ngoại suy để ước tính thời gian sử dụng lâu dài ở nhiệt độ sử dụng bình thường. Ứng dụng của động học bậc nhất để ước lượng polyme thời gian sống là đặc biệt ngẫu nhiên. Nhiều polyme được biết đến với phân hủy bằng động học bậc nhất. Đối với những polymer không tuân theo, các giai đoạn phân hủy sớm nhất có thể được ước lượng gần đúng với thứ tự động học. [1,2,3,4,5]. Theo phương pháp này, mặc dù hữu ích, nhưng sẽ tốn rất nhiều thời gian thử nghiệm, thường mất nhiều tháng, đặc biệt là đối với vật liệu có độ ổn định cao. Khi tính chất cách điện của polymer ngày càng ổn định hơn vật liệu ban đầu, thời gian cần thiết cho một loạt thử nghiệm đầy đủ trở nên quá lâu. Vì vậy, nếu không thật sự cần thiết, cần phải tìm một kỹ thuật mới thuận tiện hơn.

Phân tích nhiệt trọng trường (TGA), theo dõi sự thay đổi trọng lượng trong vật liệu khi nhiệt độ thay đổi, cung cấp một giải pháp thay thế khả thi cho lò lão hóa. Trong cách tiếp cận TGA, vật liệu được làm nóng ở một số tỷ lệ khác nhau thông qua vùng phân hủy của nó. Từ kết quả đường cong nhiệt, nhiệt độ cho mức độ phân hủy không đổi được xác định. Sau đó động năng kích hoạt được xác định từ biểu đồ lôgarit của tốc độ gia nhiệt so với nghịch đảo của nhiệt độ của mức độ

phân hủy không đổi. Kích hoạt này năng lượng sau đó có thể được sử dụng để tính toán tuổi thọ ước tính tại một nhiệt độ hoặc nhiệt độ hoạt động tối đa cho một thời gian tồn tại ước tính. Cách tiếp cận TGA này yêu cầu ít nhất ba cách thức gia nhiệt khác nhau cho mỗi vật liệu. Tuy nhiên, ngay cả với tính toán liên quan, tổng thời gian để đánh giá một vật liệu ít hơn hơn một ngày. Với thiết bị TGA hoàn toàn tự động, như TGA 5500, thời gian vận hành thực tế thậm chí còn thấp hơn một đêm thử nghiệm hoàn toàn khả thi.

THÍ NGHIỆM

Các điều kiện thí nghiệm áp dụng (như khoảng nhiệt độ và môi trường khí chứa mẫu) phụ thuộc vào vật liệu được kiểm tra. Tuy nhiên, thí nghiệm được thiết kế và dữ liệu thu được tương ứng với mỗi vật liệu. Trong phân tích mô phỏng dưới đây, polymer thương mại Polytetrafluoroethylene (PTFE) (Sigma Aldrich, dạng bột, kích thước hạt > 40 μm) và Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE hoặc PTFCE) (Hóa chất hữu cơ Eastman, dạng viên), là vật liệu fluoropolymer ở nhiệt độ cao được sử dụng trong các ứng dụng cách điện dây được kiểm tra.

Khối lượng mẫu là 48 ± 2 mg đối với PTFE và 46 ± 2 mg đối với PCTFE. Các đặc tính phân hủy thu được khi gia nhiệt ở tốc độ 1, 2, 5, 10 và 20 $^{\circ}\text{C}$ / phút trong khí trơ Nitơ dưới dạng dòng khí thổi qua, khoảng giữa 200 $^{\circ}\text{C}$ và 700 $^{\circ}\text{C}$. Đặc tính trong 25% mẫu đầu tiên giảm trọng lượng đã được sử dụng cho các tính toán tiếp theo. Tất cả các thí nghiệm được tiến hành lặp lại.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Hình 1 và 2 hiển thị các đường cong suy giảm khối lượng ở một số tốc độ gia nhiệt khác nhau tương ứng với PTFE và PCTFE. Bước đầu tiên trong quá trình phân tích dữ liệu là lựa chọn mức độ của sự phân hủy. Thông thường, một giá trị nhiệt độ bắt đầu thay đổi trong đặc tính phân hủy được mong đợi vì cơ chế ở đây có nhiều khả năng là cơ chế của sản phẩm thực tế bị lỗi. Mặt khác, lấy giá trị ban đầu quá sớm trên đường cong có thể dẫn đến việc đo một số độ bay hơi (ví dụ độ ẩm) không liên quan đến cơ chế hư hỏng. Một giá trị của mức phân hủy 5% (đôi khi được gọi là "chuyển đổi") là một giá trị thường được chọn. Tỷ lệ chuyển đổi thường là 5% tương ứng với sự bắt đầu của quá trình suy thoái và mức độ suy thoái này có thể làm giảm đáng kể tính chất cơ học của vật liệu. Các giá trị khác có thể được chọn để cung cấp mối tương quan với các loại kiểm tra hạn dùng khác [6].

Sử dụng giá trị chuyển đổi đã chọn, nhiệt độ (tính bằng kelvin) ở mức chuyển đổi đó được đo cho từng đường cong nhiệt. Một đồ thị của logarit của tốc độ gia nhiệt so với biểu đồ nhiệt độ tương ứng ở nhiệt độ không đổi được chuẩn bị. Các dữ liệu được vẽ nên tạo ra một đường thẳng.

Hình 3 và 4 cho thấy một loạt các đường như vậy được tạo ra từ bốn đường cong thể hiện trong Hình 1 và Hình 2 bằng cách vẽ dữ liệu ở các mức chuyển đổi khác nhau. Nếu cơ chế phân hủy mẫu vật cụ thể giống nhau ở tất cả các mức chuyển đổi, thì các đường sẽ đều có cùng độ dốc. Các trường hợp trong thí nghiệm này không áp dụng điều này. Các đường cho các trường hợp chuyển đổi thấp hơn so với các đường 5% và chuyển đổi cao hơn. Điều này chứng minh việc chúng tôi chọn 5% chuyển đổi là điểm chuyển đổi liên tục "tốt nhất" cho mục đích của thử nghiệm này.

Bước tiếp theo trong quy trình là tính toán năng lượng hoạt hóa (E) từ các đường dốc trong Hình 3 và 4 bằng phương pháp Flynn và Wall [7, 8].

$$E = \frac{-R}{b} \left[\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (1)$$

Trong đó:

E = Năng lượng kích hoạt (J / mol)

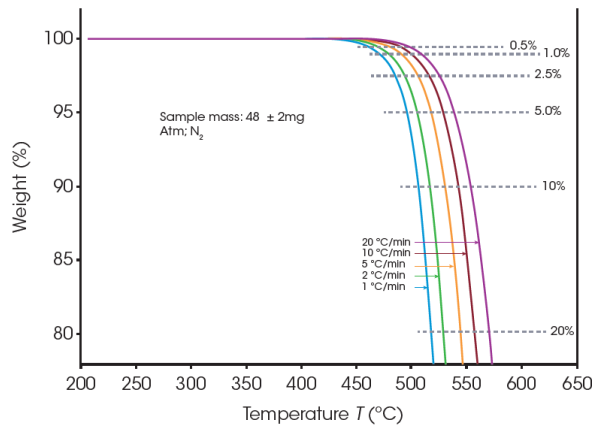
R = Hằng số khí (8,314 J / mol K)

T = Nhiệt độ khi chuyển đổi không đổi (K)

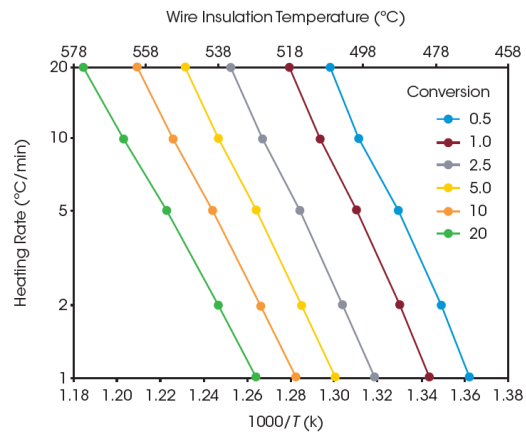
β = Tốc độ gia nhiệt ($^{\circ}\text{C}$ / phút)

b = Hằng số, đạo hàm xấp xỉ (0,457) [7]

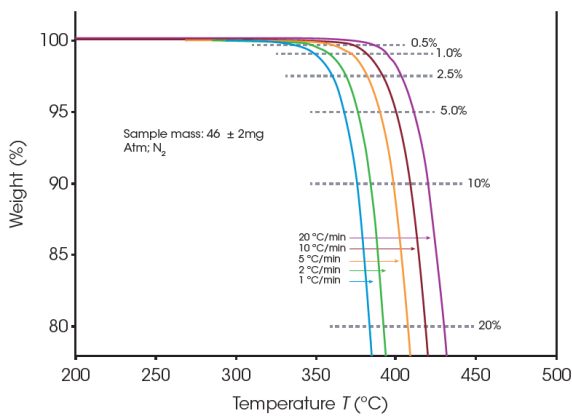
Giá trị của số hạng đạo hàm ($d \log \beta$) / $[d (1 / T)]$ là hệ số góc của dòng trong Hình 3 và 4.



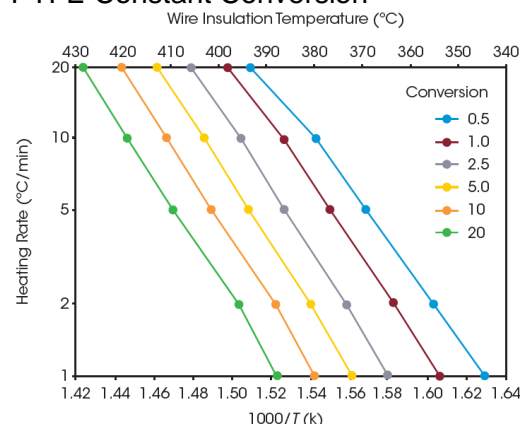
Hình 1 - Overlay of PTFE TGA thermograms



Hình 3 - Log Heating Rate vs Temperature of PTFE Constant Conversion



Hình 2 - Overlay of PCTFE TGA thermograms



Hình 4 - Log Heating Rate vs Temperature of PCTFE Constant Conversion

Giá trị cho hằng số b (được đưa ra dưới dạng bảng trong tài liệu tham khảo [7] và [8]) sẽ khác nhau tùy thuộc vào giá trị của E / RT. Vì vậy, một quy trình lặp lại phải được sử dụng trong đó E được ước tính đầu tiên bởi thay thế trong phương trình (1) giá trị b được đề xuất ở trên và độ dốc tính toán của các đường trong Hình 3 và Hình 4; tiếp theo tính toán giá trị cho E / RTc, trong đó Tc là nhiệt độ khi chuyển đổi không đổi cho tốc độ gia nhiệt gần nhất với điểm giữa của thí

nghiệm tỷ lệ gia nhiệt [7], (ví dụ: nếu chuyển đổi là 5%, $T_c = 791,2K$, tương ứng với nhiệt độ ở tốc độ gia nhiệt $5\text{ }^\circ\text{C / phút}$ ở chuyển đổi đó). sau đó, sử dụng giá trị thu được cho E / RT_c , hãy chọn một giá trị tương ứng cho b từ bảng 1 trong tài liệu tham khảo [7] (xem Phụ lục A). Quá trình này được tiếp tục cho đến khi E không còn thay đổi với các lần lặp lại.

Các giá trị năng lượng kích hoạt và các giá trị tương ứng cho E / RT được tính toán cho các trường hợp chuyển đổi được thể hiện trong hình 3 và 4 được trình bày dưới đây (Đối với tất cả các lần lặp lại, T_c là nhiệt độ ở tốc độ gia nhiệt $5\text{ }^\circ\text{C / phút}$ ở mỗi lần chuyển đổi cụ thể).

ACTIVATION ENERGY FOR PTFE (<i>Wire Insulation Decomposition</i>)		
Conversion %	E/RT	Activation Energy (kJ/mol)
0.5	59	373.49
1.0	59	374.41
2.5	56	365.38
5.0	53	346.21
10	49	325.0
20	44	301.85

ACTIVATION ENERGY FOR PCTFE (<i>Wire Insulation Decomposition</i>)		
Conversion %	E/RT	Activation Energy (kJ/mol)
0.5	40	211.74
1.0	41	222.18
2.5	43	237.09
5.0	43	238.68
10	43	238.43
20	41	238.68

Sử dụng năng lượng kích hoạt thu được cho tỷ lệ chuyển đổi của 5%, một phân tích về tuổi thọ của polyme liên quan đến nhiệt độ có thể được thực hiện bằng cách sử dụng phương trình sau, do Toop đề xuất [9]:

$$\log t_f = \frac{E}{2.303RT_f} + \log \left[\frac{E}{BR} \cdot P(X_f) \right] \quad (2)$$

Trong đó:

t_f = Thời gian lỗi ước tính (tối thiểu)

E = Năng lượng kích hoạt (J / mol)

T_f = Nhiệt độ hỏng hóc (K)

R = Hằng số khí (8,314 J / mol K)

$P(X_f)$ = Một hàm có giá trị phụ thuộc vào E khi lỗi nhiệt độ.

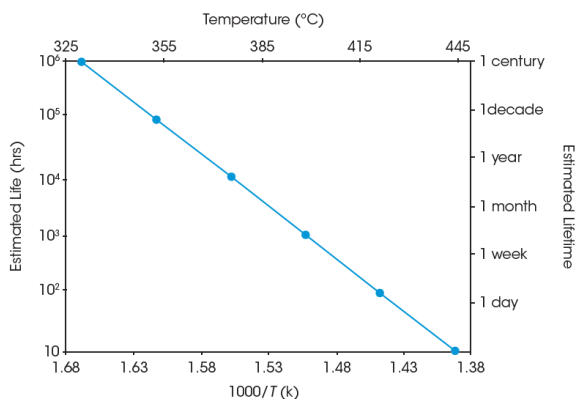
T_c = Nhiệt độ khi chuyển đổi không đổi ở β (K)

β = Tốc độ gia nhiệt ($^{\circ}\text{C}$ / phút) (gần nhất với điểm giữa của tỷ lệ gia nhiệt thử nghiệm)

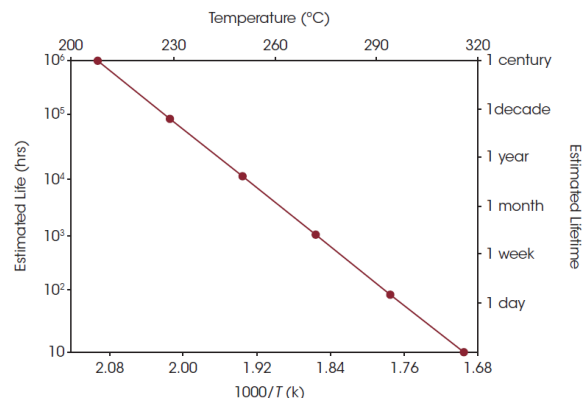
Để tính toán thời gian ước tính để lỗi (t_f), giá trị của nhiệt độ (T_c) tại điểm chuyển đổi không đổi được chọn đầu tiên đối với tốc độ gia nhiệt chậm (β) (đối với nghiên cứu này, T_c là nhiệt độ ở mức giảm trọng lượng 5% và β là 5°C / phút). Giá trị này, cùng với năng lượng kích hoạt (E) được sử dụng để tính đại lượng E / RT . Các Giá trị E / RT sau đó được sử dụng để chọn giá trị cho nhật ký $P(X_f)$ từ bảng tích phân số được đưa ra trong tài liệu tham khảo [9] (xem Phụ lục B). Giá trị số của $P(X_f)$ sau đó có thể được tính bằng cách lấy antilogarit. Lựa chọn giá trị cho lỗi (hoặc hoạt động) nhiệt độ (T_f) cho phép tính t_f từ phương trình 2 ở trên. Việc sắp xếp lại phương trình 2 tạo ra một dạng có thể được sử dụng để tính toán nhiệt độ sử dụng tối đa (T_f) cho thời gian sử dụng (t_f) nhất định.

$$T_f = \frac{E/2.303R}{\log t_f - \log \left[\frac{E}{\beta R} P(X_f) \right]} \quad (3)$$

Phương trình 2 có thể được sử dụng để tạo một giản đồ, tương tự như các biểu đồ trong Hình 5 và 6, trong đó (logarit của) thời gian sống ước tính là biểu đồ so với (nghịch đảo) của nhiệt độ hư hỏng. Từ một giản đồ của thí nghiệm này, sự gia tăng đáng kể thời gian tồn tại ước tính cho một sự giảm nhiệt độ nhỏ có thể dễ dàng hình dung hơn. Các thông số động học cũng có thể được xác định bởi các kỹ thuật phân tích nhiệt. Đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) và DSC áp suất có thể được sử dụng để có được các thông số như vậy để sử dụng trong ước tính tiềm năng nguy hiểm nhiệt của hóa chất [10].



Hình 5 - Estimated lifetime (hrs) (log scale) vs the reciprocal of the failure temperature for PTFE at 5% weight loss



Hình 6 - Estimated lifetime (hrs) (log scale) vs the reciprocal of the failure temperature for PCTFE at 5% weight loss

KẾT LUẬN

Phân tích động học của nhiệt trọng lượng của polyme liên quan đến so sánh dữ liệu từ các thử nghiệm được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau chương trình, ít nhất ba tốc độ gia nhiệt khác nhau cho mỗi vật liệu phải được dùng. Trong nghiên cứu này, tuổi thọ ước tính của vật liệu polyme được sử dụng trong các ứng dụng cách điện dây có thể được tiến hành bằng cách sử dụng phương pháp TGA, là một giải pháp thay thế cho lò lão hóa tốn thời gian trong kỹ thuật xác định độ lão hóa của sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ASTM D2307 - 07a (2013), Standard Test Method for Thermal Endurance of Film-Insulated Round Magnet Wire. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
2. IEEE Guide for the Statistical Analysis of Thermal Life Test Data,” in ANSI/IEEE Std 101-1987(R2010) (Revision of IEEE Std 101-1972), vol., no., pp.1-34, 31 Dec. 1988.
3. IEEE Standard Test Procedure for Evaluation of Systems of Insulation for Dry-Type Specialty and General-Purpose Transformers,” in ANSI/IEEE Std 259-1999, 15 Sep. 1999.
4. IEEE Test Procedure for Evaluation of Insulation Systems for Electronics Power Transformers,” in IEEE No 266-1969, vol., no., pp.1-14, 26 March 1969.
5. IEEE Trial-Use Standard: General Guide for Qualifying Class I Electric Equipment for Nuclear Power Generating Stations,” in IEEE No 323, April 1971, vol., no., pp.1-7, 1 April 1971.
6. L. Krizanovsky, et. al. materials. J. Therm. Anal., 13, 571 (1978).
7. ASTM E1641-18, Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org
8. Flynn, J.H. and Wall, L.A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. Polymer Letters, 4, 323-328 (1966)
9. D.J. Toop, “Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamels”, IEEE Trans. Elec. Insul., E1-6, 2 (1971).
10. ASTM E698-18, Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org

ACKNOWLEDGEMENT

Tài liệu này được chỉnh sửa bởi Yaritza Sanchez, Applications Support Engineer, tại TA Instruments.

Để có thêm thông tin về thiết bị, vui lòng truy cập www.tainstruments.com hoặc liên hệ Đại lý phân phối ủy quyền của TA Instrument tại Việt Nam - Công ty DKSH Technology (thien.long.ho@dksh.com) để biết thêm chi tiết.