

تأثیر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و نانو الیاف سلولزی بر خواص فیزیکی کاغذهای عایق ترانسفورماتور

محمد آزاد فلاح^{۱*} حمید خدابندهلو^۲ و امیرعباس شایگانی اکمل^۳

۱- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

پست الکترونیکی: adfallah@ut.ac.ir

۲- کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

۳- استادیار، گروه مهندسی برق، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۴

چکیده

خواص کاغذهای عایق الکتریکی ترانسفورماتور متأثر از فرایند اصلاح شیمیایی انجام شده بر روی الیاف است. در این تحقیق تأثیر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر خواص دی الکتریک شامل ظرفیت، تلفات دی الکتریک، مقاومت عایقی، ولتاژ شکست و همچنین مقاومت به کشش دو نوع کاغذ دست ساز تهیه شده از خمیر کاغذ رنگبری نشده الیاف بلند و ترکیبی از آن با خمیر کاغذ سودای با گاس با نسبت ۱:۱ پس از آغشته سازی با روغن معدنی ارزیابی شده است. برای این منظور سیانواتیلاسیون نانوالیاف سلولزی و خمیر کاغذ توسط پیوندزنی با آکریلونیتریل به ترتیب در دمای ۴۰°C و دمای اتاق در شرایط قلبایی انجام شد. پس از آن میزان نیتروژن نمونه های سیانواتیل دار شده با روش کجدا ل تعیین و درجه استخلاف آنها محاسبه شد. نتایج نشان داد که سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی اصلاح شده موجب کاهش ظرفیت و مقاومت به کشش کاغذهای عایق شد. همچنین مشاهده شد که اصلاح شیمیایی تأثیر اندکی بر تلفات دی الکتریک داشته ولی مقاومت عایقی و ولتاژ شکست کاغذها را افزایش داده است.

واژه های کلیدی: سیانواتیلاسیون، کاغذ عایق، نانوالیاف سلولزی، خواص دی الکتریک.

مقدمه

۱۱،۲۰ و ۳۳ کیلوولت به منظور کاهش سطح ولتاژ و رساندن آن به میزان قابل استفاده توسط مصرف کنندگان مورد استفاده قرار می گیرند. با استفاده از ترانسفورماتور می توان انرژی الکتریکی را از یک مدار به مدار دیگر منتقل کرد (Majidnia, 2012).

ویژگی های الکتریکی کاغذ و مقوا از دیدگاه های زیادی دارای اهمیت است. کاغذ به عنوان یک ماده دی الکتریک در خازن ها یا به عنوان عایق در سیم ها، سیم پیچ های کویل یا

صنعت برق به عنوان صنعت زیربنایی و مادر نقش مهمی در توسعه اقتصادی و رفاه جوامع دارد. اهمیت برق از آن جهت است که به دلیل امکان بکارگیری تکنولوژی های مدرن تر و نیز ملاحظات زیست محیطی، در تمامی زمینه های فعالیت می تواند به عنوان انرژی مناسب انتخاب شود. ترانسفورماتورهای توزیع یکی از تجهیزات با اهمیت شبکه های توزیع نیروی برق می باشند که در پست های توزیع

در خازن‌ها و اجزای الکتریکی که استفاده از موادی با ثابت دی‌الکتریک بالا الزام‌آور است استفاده از پلیمرهایی با ثابت دی‌الکتریک بالا ضروریست. جایگزینی گروه‌های هیدروکسیلی با گروه‌های عاملی دارای ممان‌های دوقطبی بزرگ مانند گروه سیانو در پلیمرهای پلی‌هیدروکسی از طریق سیانواتیلاسیون یکی از روش‌های مطرح برای تهیه پلیمرهایی با ثابت دی‌الکتریک بالاست (Nakayama and Azuma, 1998).

مواضع واکنشی در دسترس در سلولز که همان گروه‌های هیدروکسیل هستند، سلولز را به یک ماده خام ایده‌آل برای سیانواتیلاسیون تبدیل کرده است. در این راستا، سیانواتیلاسیون جزئی سلولز برای بهبود مقاومت حرارتی، شیمیایی و میکروبی مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین سلولز سیانواتیل‌دار شده برای تولید محصولات الکتریکی مورد استفاده قرار گرفته است (Nada and Hassan, 2000).

در این تحقیق تأثیر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ الیاف بلند و خمیر کاغذ سودای باگاس و همچنین تأثیر استفاده از نانوالیاف سلولزی سیانواتیل‌دار شده به‌عنوان عامل تقویت‌کننده در ترکیب این خمیر کاغذها بر ویژگی‌های کاغذ دی‌الکتریک نهایی مطالعه شده است.

مواد و روش‌ها

از دو نوع خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده کرافت به‌عنوان الیاف بلند وارداتی و خمیر کاغذ سودای باگاس تهیه شده از کارخانه پارس به‌عنوان الیاف مواد غیرچوبی در ساخت کاغذهای عایق دست‌ساز استفاده شده است. این خمیر کاغذها طبق دستورالعمل ۰۸ - ۲۴۸ T استاندارد TAPPI به‌وسیله دستگاه پالایشگر PFI تا سطح درجه روانی 300 ± 15 ml پالایش شدند. نانوالیاف سلولزی از شرکت نانو نوین پلیمر با درصد خشکی ۳/۵٪ تهیه شد. متوسط قطر نانوالیاف سلولزی این شرکت کمتر از ۵۰ نانومتر گزارش شده است. نشاسته کاتیونی از شرکت گلوکوزان خریداری شد. برای سیانواتیلاسیون خمیر کاغذها و نانوالیاف سلولزی از هیدروکسید سدیم شرکت قطران

کابل‌ها و ویژگی‌های دی‌الکتریک خوبی را به همراه ویژگی‌های مناسب مکانیکی و با قیمت نسبتاً پایینی فراهم می‌کند. کاغذ در ترکیب با سایر مواد برای مثال در صورت آغشته‌سازی با روغن یا رزین در ترانسفورماتورهای توزیع، تابلوهای مدارات الکترونیکی و کاربردهای دیگری استفاده می‌شود (Mark and Borch, 2002).

از سال ۱۹۰۰ مواد عایق سلولزی (اغلب کاغذ کرافت) به‌طور گسترده در تجهیزات توزیع برق پر شده با روغن استفاده شده‌اند (Ferrito and Stegehuis, 2001). با وجود برخی ضعف‌ها، کاغذ کرافت به دلیل ارزانی و کارایی بالا همچنان به‌عنوان عایق در ترانسفورماتورهای پر شده با روغن استفاده می‌شود. در واقع کاغذ و مقوای فشرده رایج‌ترین عایق‌های مورد استفاده در ترانسفورماتورهای روغنی هستند (Prevost, 2005).

سلولز به‌تنهایی ضریب دی‌الکتریک بالایی دارد اما ضریب دی‌الکتریک کاغذ پایین است و این به دلیل مقدار زیاد حفره‌ها و خلل و فرج کاغذ است که با هوا اشغال شده‌اند. هوا ضریب دی‌الکتریک پایینی دارد. برای غلبه بر این مشکل کاغذ را با روغن آغشته می‌کنند تا منافذ کاغذ را مسدود کرده و باعث بهبود خواص دی‌الکتریک شوند (Enayati and Abdolkhani, 2007).

موضوع مهم دیگر در رابطه با کاغذ دی‌الکتریک، نوع کاغذ است. کاغذ مورد استفاده در دستگاه‌های الکتریکی معمولاً از نوع کرافت الیاف بلند است ولی به دلیل کمبود مواد اولیه کاربرد این نوع کاغذ به‌عنوان یک دی‌الکتریک در کشورهایی مانند ایران که منابع غنی جنگلی در اختیار ندارند با محدودیت مواجه است. یکی از راه‌حل‌های غلبه بر این مشکل استفاده از منابع غیرچوبی است. بر اساس مطالعات انجام شده توسط بسیاری از محققان، گاه و کلش گندم و برنج، باگاس، بامبو و نی مهمترین منابع غیرچوبی هستند که به‌منظور ساخت کاغذ در دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در این معادله A حجم اسید هیدروکلریک مصرفی برای تیتراسیون، N نرمالیه اسید هیدروکلریک و P وزن نمونه است. با توجه به معادله فوق درصد نیتروژن برای نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده ۴/۷۶٪ به دست آمد.

تعیین درجه استخلاف (DS)

درجه استخلاف (DS) الیاف و نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده مطابق با روش Sefain و همکاران (۱۹۹۴) از روی درصد نیتروژن و با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد نیتروژن} \times 11.57 = \frac{\text{درجه استخلاف}}{1 - (3.79 \times \text{درصد نیتروژن})}$$

با توجه به درصد نیتروژن (۴/۷۶٪)، درجه استخلاف برای نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده ۰/۶۷ به دست آمد.

سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ

از مخلوط خمیر کاغذ سودای باگاس و کرافت الیاف بلند (۵۰٪ باگاس و ۵۰٪ الیاف بلند) و خمیر کاغذ متشکل از ۱۰۰٪ الیاف بلند در فرایند سیانواتیلاسیون استفاده شد. برای این منظور، ابتدا خمیر کاغذ در محلول ۳٪ هیدروکسید سدیم با نسبت ۱:۱۰۰ در دمای محیط به مدت نیم ساعت تیمار شد. پس از آن به منظور جداسازی سود، سوسپانسیون خمیر کاغذ فیلتر شد. پس از فیلتر کردن وزن نمونه ۱ تا ۱/۵ برابر وزن اولیه به دست آمد. در مرحله بعد خمیر کاغذ متورم شده با آکریلونیتریل عمل آوری شد. این کار با نسبت ۱:۲۰ و به مدت ۱ ساعت در دمای محیط انجام شد. در نهایت خمیر کاغذ با آب مقطر و اتانول شسته شده و در دمای اتاق خشک گردید. درصد نیتروژن و درجه استخلاف خمیر کاغذها مطابق با روش فوق به ترتیب ۲/۸٪ و ۰/۳۶ به دست آمد.

آماده سازی نشاسته

نشاسته کاتیونی پیش از استفاده به عنوان عامل مقاومت خشک پخته شد. برای این کار ۱ گرم از نشاسته کاتیونی در

شیمی و آکریلونیتریل شرکت مرک استفاده شد. روغن معدنی مخصوص ترانسفورماتور از شرکت ایران ترانسفو تهیه شد.

سیانواتیلاسیون نانوالیاف سلولزی

برابر ۱ گرم نانوالیاف سلولزی خشک در محلول ۵٪ سدیم هیدروکسید با نسبت ۱:۱۶۰ در دمای محیط به مدت ۱ ساعت عمل آوری شد. سپس به منظور جداسازی نانوالیافهای سلولزی از محلول سدیم هیدروکسید، سوسپانسیون سانتریفیوژ شد، به طوری که پس از سانتریفیوژ وزن نمونه تا ۱/۵ برابر وزن اولیه به دست آمد. در مرحله بعد نانوالیافهای سلولزی متورم شده، با نسبت ۱:۴۰ به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰°C با آکریلونیتریل واکنش داده شدند. در نهایت نمونه ها با آب مقطر و اتانول شستشو و در یخچال نگهداری شدند.

تعیین درصد نیتروژن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار

درصد نیتروژن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده با استفاده از روش کجدال^۱ اندازه گیری شد. برای انجام این کار ۰/۳ گرم از نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار داخل بالن کجدال ریخته و بعد ۱۵cc اسیدسولفوریک غلیظ و یک قرص کاتالیزور (مخلوطی از سولفات مس، سولفات پتاسیم و پودر سلنیوم) به آن افزوده شد. سپس بالن کجدال داخل کوره با دمای ۴۰۰°C قرار داده شد تا محلول به رنگ آبی درآید؛ در این مرحله نیتروژن آلی به نیتروژن معدنی تبدیل و سولفات آمونیوم تولید شده است. برای تبدیل سولفات آمونیوم به یون آمونیوم به محلول سود ۴۰٪ افزوده شد. سپس به محلول حرارت داده شد تا آمونیوم بخار شود. بخار آمونیوم با عبور از میرد به مایع تبدیل شده و وارد ارلن حاوی معرف اسید بوریک می شود و بورات آمونیوم تشکیل می شود. در مرحله آخر بورات آمونیوم با اسید هیدروکلریک ۰/۰۱ نرمال تیتراژ شد و با استفاده از معادله زیر درصد نیتروژن محاسبه شد:

$$\text{درصد نیتروژن} = \frac{A \times N \times 1.4}{P}$$

1 - Kjeldahl

همه کاغذها از ۱/۵٪ نشاسته به عنوان عامل مقاومت خشک استفاده شد. کاغذها مطابق شرایط تیمارهای ارائه شده در جدول ۱ تهیه شدند.

پس از خشک کردن کاغذهای دست‌ساز و همین‌طور خشک کردن و گاززدایی از روغن معدنی، همزمان با اعمال خلأ و دما، روغن به سیستم حاوی کاغذها تزریق شد. سپس کاغذها به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰°C تحت خلأ قرار گرفتند تا روغن به‌طور کامل به حفره‌های کاغذ نفوذ کند. در پایان کاغذها به مدت ۱۲ ساعت درون آن در دمای ۷۰°C قرار داده شدند تا فرایند آغشته‌سازی تکمیل گردد.

۱۰۰ میلی‌لیتر آب حل شد؛ سپس محلول روی هیت‌ر قرار داده شد، به‌طوری‌که در مدت ۳۰ دقیقه در هنگام هم‌زدن دمای محلول به ۹۰°C رسید و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما عملیات پخت برای به‌دست آوردن یک محلول ژلاتینی تکمیل شد.

ساخت کاغذهای دست‌ساز و آغشته‌سازی با روغن ساخت کاغذ دست‌ساز با گرماژ ۶۰ g/m² بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه شماره ۸۸-۲۰۵ Tm و با استفاده از دستگاه ورقه‌ساز Frank انجام شد. در ساخت

جدول ۱- تیمارها و ترکیب الیاف خمیر کاغذهای استفاده شده در ساخت کاغذهای عایق الکتریکی

تیمار	ترکیب الیاف	
خمیر کاغذ اصلاح نشده (شاهد)	۱۰۰٪ الیاف بلند	۱
خمیر کاغذ اصلاح نشده (شاهد)	۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس	۲
خمیر کاغذ سیانواتیل دار شده	۱۰۰٪ الیاف بلند	۳
خمیر کاغذ سیانواتیل دار شده	۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس	۴
خمیر کاغذ سیانواتیل دار شده + ۱۰٪ نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده	۱۰۰٪ الیاف بلند	۵
خمیر کاغذ سیانواتیل دار شده + ۱۰٪ نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده	۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس	۶

به‌عنوان نمونه با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR انجام شد. شکل ۱ طیف‌های FT-IR نانوالیاف سلولزی اصلاح نشده و نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده و شکل ۲ طیف‌های خمیر کاغذ باگاس شاهد و سیانواتیل دار شده را نشان می‌دهد. به‌طور کلی مقایسه کیفی طیف‌ها نشان می‌دهد که در اثر پیوندزنی آکریلونیتریل تغییرات گسترده در ساختار شیمیایی خمیر کاغذ و نانوالیاف رخ نداده است. باین حال ظهور پیک جدید به‌ویژه در محدوده ارتعاش کششی C-N مربوط به گروه نیتریل انجام موفقیت‌آمیز فرایند سیانواتیلاسیون را تأیید می‌کند.

شکل ۳ تأثیر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانو الیاف سلولزی سیانواتیل دار شده را بر دانسیته کاغذهای حاصل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در کاغذهای سیانواتیل دار شده نسبت به کاغذهای شاهد، دانسیته

ظرفیت و تلفات دی‌الکتریک کاغذهای اشباع‌شده با استفاده از دستگاه SOKEN در دمای ۲۰°C و ولتاژ ۲۰۰ ولت اندازه‌گیری شدند. همچنین برای اندازه‌گیری مقاومت عایقی از دستگاه MEGGER در ولتاژ ۵۰۰ ولت استفاده شد.

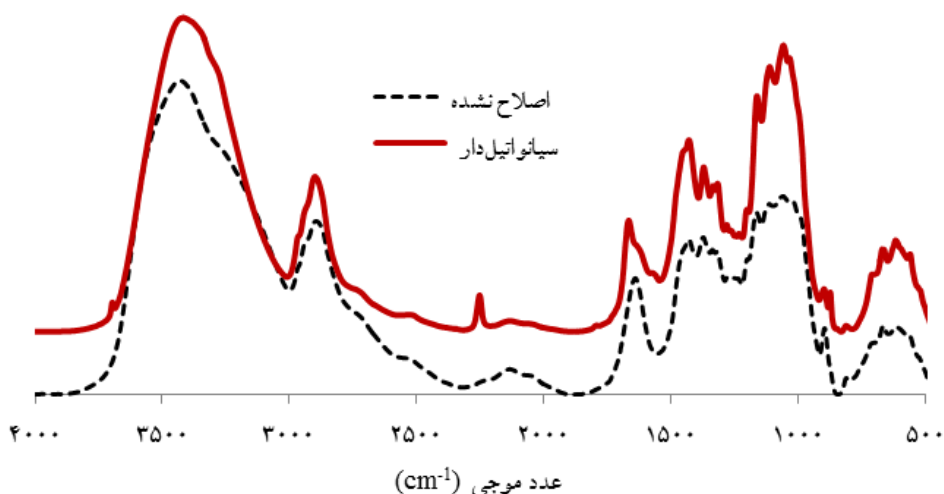
مقاومت کششی کاغذها طبق استاندارد ISO ۱۹۲۴ و با استفاده از آزمونگر فرانک اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ولتاژ شکست دی‌الکتریک، الکترودها در فاصله معینی از یکدیگر قرار گرفته و به آنها میزان مشخصی ولتاژ وارد شد. ولتاژ به تدریج تا وقوع شکست افزایش داده شد. به‌این ترتیب ولتاژ شکست در شرایط خاص به‌دست آمد.

نتایج

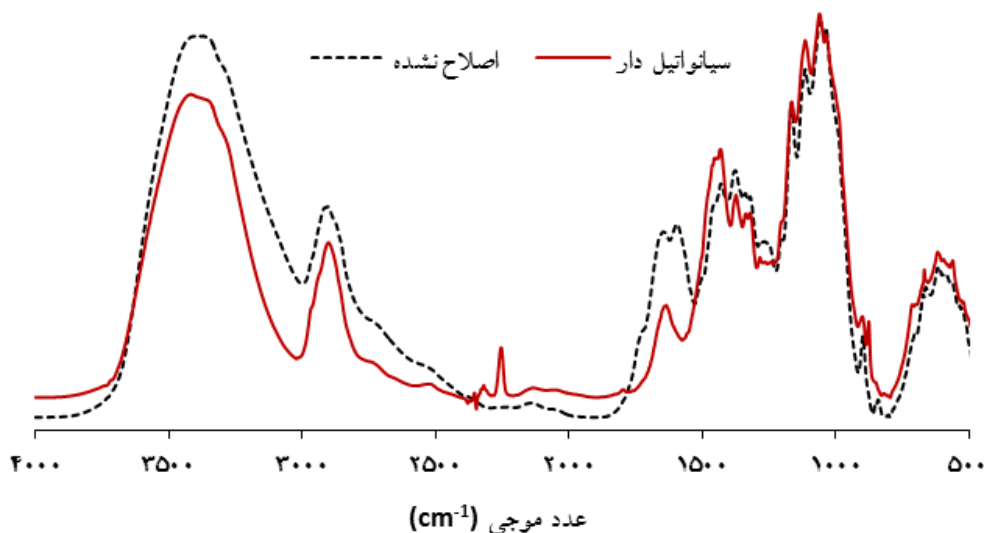
بررسی اثر سیانواتیلاسیون روی تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی نانوالیاف سلولزی و خمیر کاغذ باگاس

در شکل ۴ ارائه شده است. همان طوری که مشاهده می شود با انجام سیانواتیلاسیون، ثابت دی الکتریک اندکی کاهش یافته است.

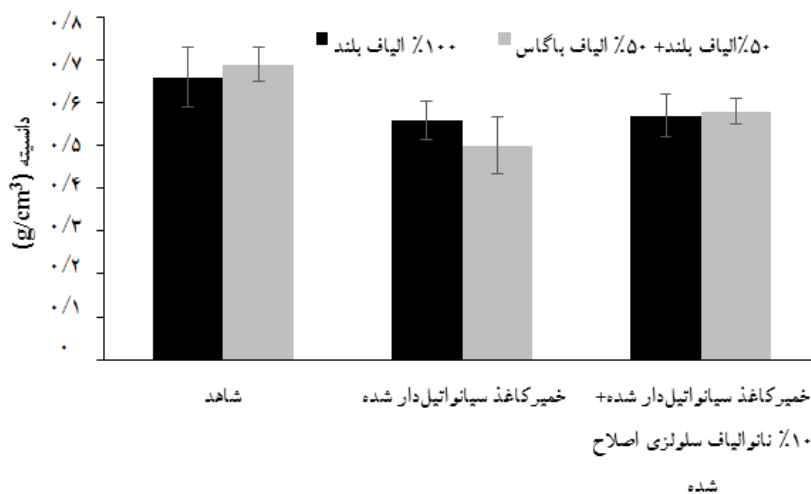
کاهش یافته است و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بخشی از این کاهش دانسیته را جبران کرده است. نتایج تأثیر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر دی الکتریک کاغذهای حاصل



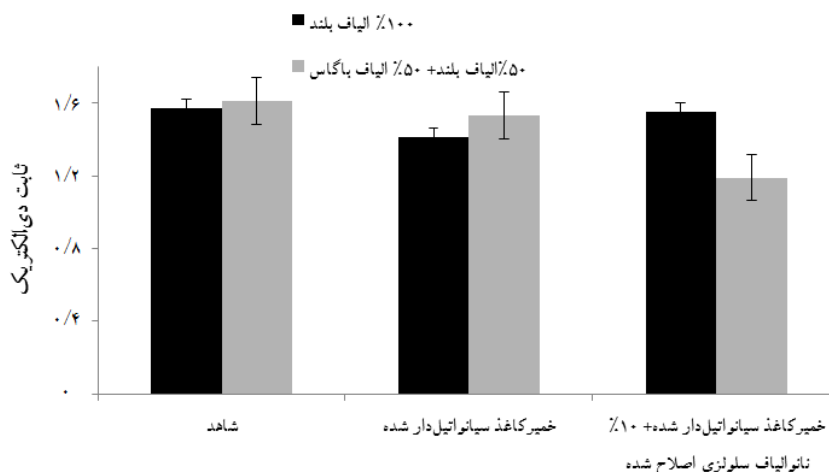
شکل ۱- طیف های FT-IR نانوالیاف سلولزی اصلاح نشده و سیانواتیل دار شده



شکل ۲- طیف های FT-IR خمیر کاغذ باگاس اصلاح نشده و سیانواتیل دار شده



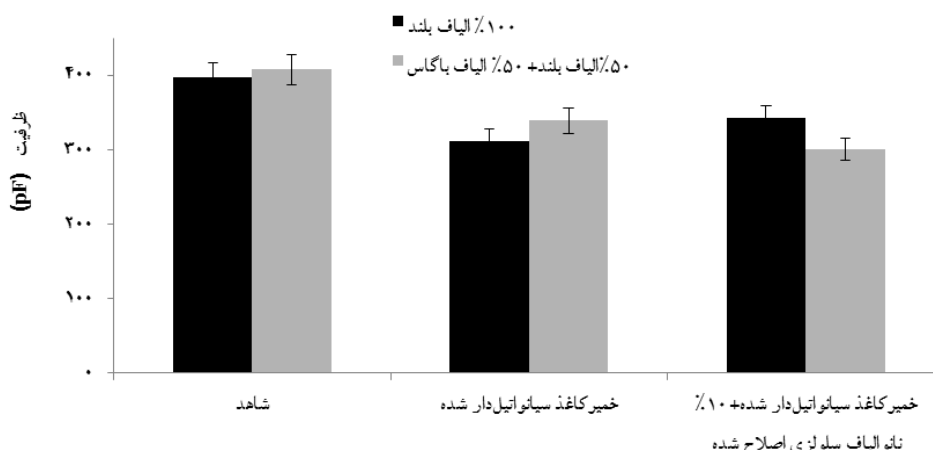
شکل ۳- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر دانسیته کاغذهای عایق



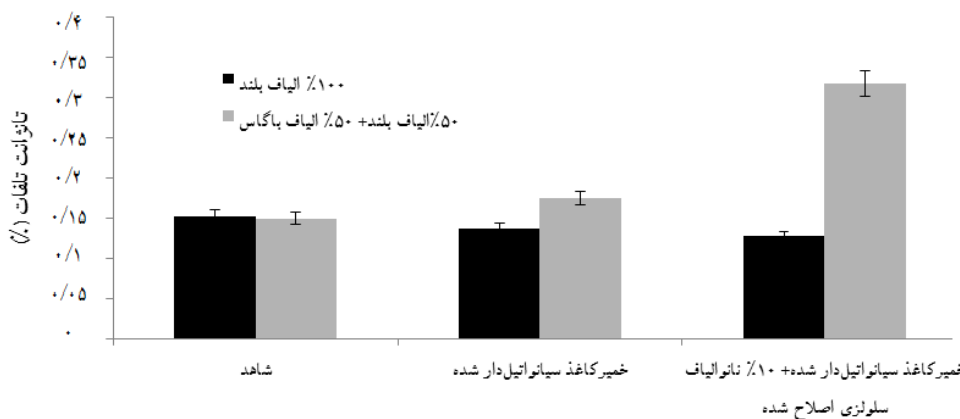
شکل ۴- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر ثابت دی الکتریک کاغذهای عایق

اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانو الیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر تانژانت تلفات (تلفات دی الکتریک) در شکل ۶ ارائه شده است. کاغذ اصلاح شده (۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ باگاس) و تقویت شده با نانو الیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بیشترین تانژانت تلفات را نشان داد، در صورتی که بین سایر تیمارها اختلاف معنی داری مشاهده نشد.

شکل ۵ اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر ظرفیت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود بیشترین ظرفیت برای نمونه شاهد (۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس) و کمترین ظرفیت مربوط به نمونه سیانواتیل دار شده دارای نانوالیاف سلولزی اصلاح شده است. همچنین بین سایر تیمارها اختلاف قابل ملاحظه ای دیده نمی شود.



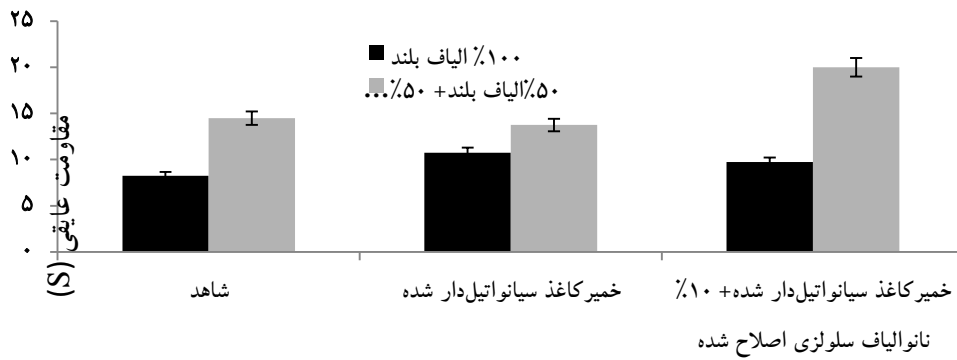
شکل ۵- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر ظرفیت کاغذهای عایق



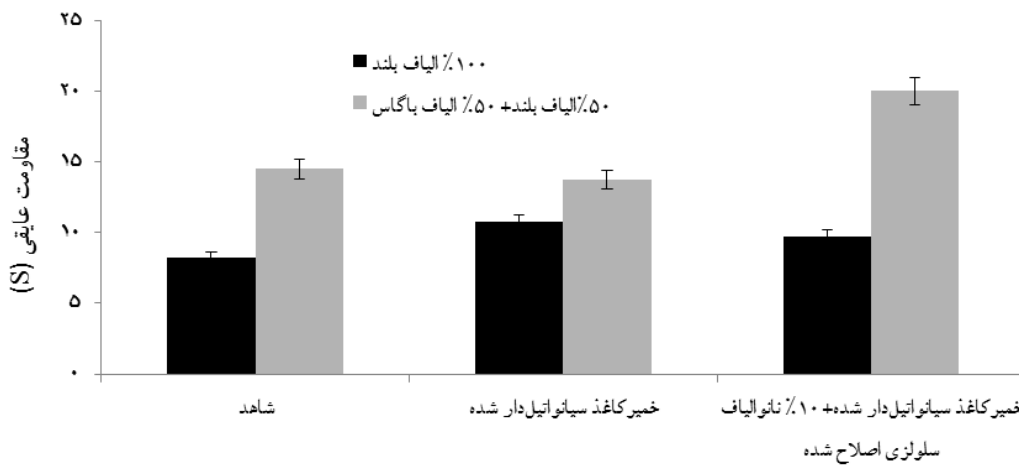
شکل ۶- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر تلفات کاغذهای عایق

نمونه مقاومت عایقی بهتری دارد. همان طور که مشاهده می شود کاغذهای ساخته شده از ۱۰۰٪ الیاف بلند مقاومت عایقی بهتری نسبت به سایر کاغذها نشان دادند. شکل ۸ اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر ولتاژ شکست دی الکتریک را نشان می دهد. از نتایج مشخص است که با سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده ولتاژ شکست دی الکتریک نمونه ها افزایش یافته است.

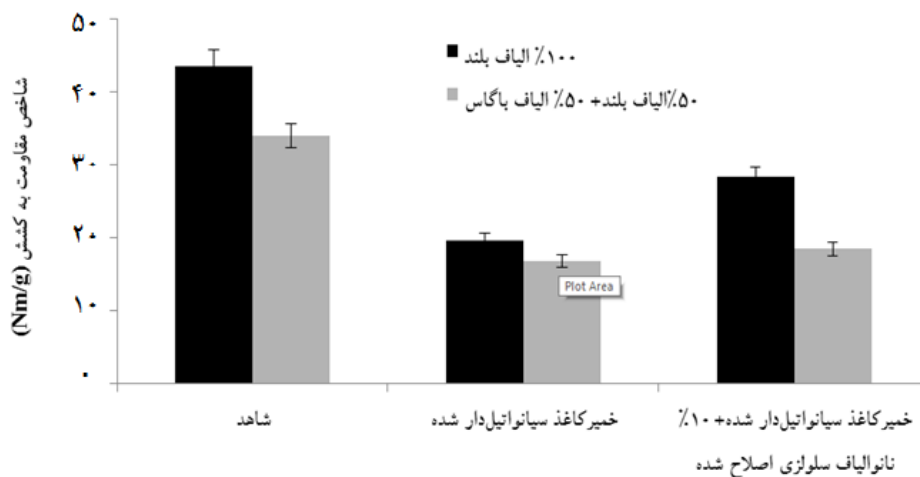
شکل ۷ اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر مقاومت عایقی را نشان می دهد. مقدار مقاومت عایقی در مدت ۳۰ ثانیه برای نمونه ها اندازه گیری شد. واحد اندازه گیری مقاومت عایقی گیگا اهم است. از آنجایی که مقدار مقاومت عایقی برای همه نمونه ها بیشتر از ۵۰ گیگا اهم (حداکثر مقدار قابل اندازه گیری توسط دستگاه) بود، از این رو برای بررسی، از زمان رسیدن مقاومت عایقی نمونه ها به ۵۰ گیگا اهم بر حسب ثانیه استفاده شد. البته هر چه زمان رسیدن مقاومت نمونه ها به ۵۰ گیگا اهم کمتر باشد نشان دهنده این است که



شکل ۷- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر مقاومت عایقی



شکل ۸- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر ولتاژ شکست دی الکتریک کاغذهای عایق



شکل ۹- اثر سیانواتیلاسیون خمیر کاغذ و افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار بر شاخص مقاومت به کشش کاغذهای عایق

تشکیل پیوندهای هیدروژنی نیز می‌تواند مؤثر باشد. در مطالعه انجام شده توسط Yilmaza (۲۰۱۳) درباره اثر تیمار قلبایی روی ویژگی‌های الیاف پوست ذرت نیز کاهش دانسیته الیاف در اثر تیمار با هیدروکسید سدیم گزارش شده است. اگرچه سیانواتیلاسیون خمیرکاغذ باعث کاهش پیوند هیدروژنی، افزایش تخلخل و کاهش دانسیته در کاغذ حاصل شده است اما با افزودن نانوالیاف سلولزی سیانواتیل دار شده به کاغذ سیانواتیل شده دوباره دانسیته افزایش یافته است. نانوالیاف سلولزی قادر است در منافذ بین الیاف کاغذ نفوذ کرده و با سطح زیادش باعث افزایش پیوندهای هیدروژنی شده و دانسیته را افزایش دهد. در بررسی انجام شده توسط Kajanto و Kosonen (۲۰۱۲)، اثر افزودن نانوالیاف سلولزی بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ کرافت بررسی و مشاهده شد که با افزودن نانوالیاف سلولزی به کاغذ، دانسیته کاغذ افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به شکل ۳ مشخص است که دانسیته برای دو نوع خمیرکاغذ در نمونه شاهد اختلاف معنی‌داری ندارد اما با سیانواتیلاسیون و همچنین افزودن نانوالیاف سلولزی اصلاح شده، دانسیته برای کاغذهای ساخته شده از اختلاط دو نوع الیاف (۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس) بیشتر شده و اختلاف معنی‌داری را با نمونه‌های ۱۰۰٪ الیاف بلند نشان می‌دهد.

ثابت دی‌الکتریک

ثابت دی‌الکتریک یک ماده به قطبش‌پذیری آن ماده بستگی دارد. هرچه قطبش‌پذیری ماده بیشتر باشد، ثابت دی‌الکتریک آن نیز بیشتر خواهد بود. ثابت دی‌الکتریک مواد پلیمری به قطبش‌پذیری دو قطبی، الکترونی و اتمی آنها بستگی دارد. قطبش‌پذیری دو قطبی به دلیل حضور گروه‌های قطبی در مواد رخ می‌دهد. سلولز یک پلیمر حاوی گروه‌های قطبی (OH) می‌باشد. با سیانواتیلاسیون و ایجاد استخلاف روی گروه‌های هیدروکسیل، از قطبش‌پذیری سلولز کاسته شده و ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. با استفاده از رابطه زیر و داشتن مقدار ظرفیت برای نمونه‌ها،

شکل ۹ اثر سیانواتیلاسیون خمیرکاغذ و افزودن نانو الیاف سلولزی سیانواتیل دار شده بر شاخص مقاومت به کشش را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشخص است که بیشترین مقاومت‌ها مربوط به نمونه‌های شاهد است؛ اما با سیانواتیلاسیون خمیرکاغذ مقاومت‌ها کاهش یافته است و با افزودن نانو الیاف سلولزی بخشی از افت مقاومت کششی جبران شده است.

بحث

تحلیل طیف‌های FT-IR

پیک جذب در ناحیه 2250 cm^{-1} در طیف‌های مربوط به نانوالیاف و خمیرکاغذ سیانواتیل دار شده نشان‌دهنده گروه‌های نیتریل است که نتیجه فرایند سیانواتیلاسیون است. این پیک در نمونه‌های شاهد وجود ندارد. پیک جذب cm^{-1} 2900 مربوط به گروه‌های CH_2 است. همچنین پیک‌های نزدیک 1430 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} مربوط به گروه‌های CH و COC در الیاف سلولزی هستند. از آنجایی که مواضع واکنشی در سلولز گروه‌های هیدروکسیل هستند و پیوندزنی آکریلونیتریل روی گروه‌های هیدروکسیل انجام می‌شود، طبیعی است که با انجام سیانواتیلاسیون از شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل در ناحیه 3500 cm^{-1} کاسته شود و این امر در مورد خمیرکاغذ باگاس سیانواتیل دار شده به خوبی قابل مشاهده است.

دانسیته

در کاغذهای سیانواتیل دار شده نسبت به کاغذهای شاهد، دانسیته به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است. علت این امر استفاده از هیدروکسید سدیم برای متورم کردن سلولز و در دسترس قرار دادن گروه‌های هیدروکسیل برای واکنش با آکریلونیتریل است. همی‌سلولزها و سلولز احتمالاً در این شرایط قلبایی دچار هیدرولیز شده و باعث کاهش دانسیته کاغذ حاصل شده‌اند. علاوه بر این وارد شدن گروه‌های حجیم آکریلونیتریل در ساختار الیاف و ممانعت آنها از

Moradian Gilan و همکاران (۲۰۱۳) اثر پالایش خمیر کاغذ بر ظرفیت را مورد بررسی قرار دادند و ملاحظه کردند که با افزایش سطح پالایش به دلیل تولید نرمة‌های بیشتر و فیبریلاسیون الیاف، تخلخل کاغذ کاهش یافته و به دنبال آن ثابت دی‌الکتریک و ظرفیت افزایش یافته است؛ اما در اثر فرایند سیانواتیلاسیون به علت کاهش دانسیته و افزایش تخلخل کاغذ، ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های سیانواتیل دار شده کاهش و ظرفیت کم شده است؛ اما در نمونه‌های دارای ذرات نانو الیاف سلولزی سیانواتیل دار شده، ذرات نانو بخشی از منافذ کاغذ را پر کرده و اندکی ظرفیت را افزایش داده است ولی اختلاف قابل توجهی با کاغذهای سیانواتیل دار شده ندارد.

ضریب تلفات دی‌الکتریک ($\tan \delta$)

ضریب تلفات دی‌الکتریک متأثر از درجه پلاریزاسیون روغن است. روغن معدنی ساختار متقارنی دارد، به طوری که با افزایش ثابت دی‌الکتریک و کاهش هدایت، میزان تلفات را در کاغذها کاهش می‌دهد (Moradian Gilan *et al.*, 2013). در نمونه‌های اصلاح شده به دلیل تخلخل بیشتر، کاهش ثابت دی‌الکتریک و کاهش ظرفیت، تلفات دی‌الکتریک افزایش یافته است؛ اما بجز نمونه اصلاح شده (۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ باگاس) دارای نانو الیاف سلولزی سیانواتیل دار، همان‌طور که کاهش ظرفیت برای نمونه‌های سیانواتیل دار قابل توجه نبود، افزایش تلفات دی‌الکتریک نیز بسیار اندک بود. در مطالعه مشابه انجام شده بر روی ویژگی‌های دی‌الکتریک کامپوزیت‌های تهیه شده از باگاس سیانواتیل دار، گزارش شد که سیانواتیلاسیون ضریب تلفات دی‌الکتریک ($\tan \delta$) را در مقایسه با باگاس اصلاح نشده افزایش می‌دهد (Hassan, 2002).

مقاومت عایقی

از آنجایی که مقاومت عایقی نمونه‌ها بر حسب زمان رسیدن مقاومت به $50 \text{ G}\Omega$ در نظر گرفته شد، از این رو نمونه‌هایی که

میزان ثابت دی‌الکتریک محاسبه شد (Joseph and Thomas, 2008).

$$\epsilon' = Ct/\epsilon_0 A$$

که در این معادله ϵ' ثابت دی‌الکتریک، C ظرفیت، ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک هوا ($8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)، t ضخامت کاغذ و A سطح نمونه آزمونی است.

همچنین سیانواتیلاسیون به طور کلی باعث کاهش میزان رطوبت (MC) کاغذهای عایق می‌شود. در نتیجه کاستن از مولکول‌های قطبی آب با قابلیت قطبش (پلاریزاسیون) زیاد می‌تواند موجب کاهش ثابت دی‌الکتریک شود؛ اما افزودن نانوالیاف سلولزی اصلاح شده تأثیر متفاوتی داشته است؛ به این ترتیب که افزودن نانوالیاف سلولزی به کاغذ حاوی ۱۰۰٪ الیاف بلند باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک شده است اما در مورد کاغذ ساخته شده از اختلاط دو نوع الیاف، افزودن نانو الیاف سلولزی اصلاح شده باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک شده است. Joseph و Thomas (۲۰۰۸) با بررسی ویژگی‌های الکتریکی کامپوزیت فنل فرمالدهید تقویت شده با الیاف موز متوجه شدند که سیانواتیلاسیون الیاف موز باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود. در تحقیقی که توسط Jayamani و همکاران (۲۰۱۴) بر روی ویژگی‌های الکتریکی کامپوزیت‌های تهیه شده از پلی پروپیلن و پلی استر تقویت شده با الیاف بامبو و کنف انجام شد، مشاهده شد که با کاهش درصد الیاف در کامپوزیت، به دلیل کاهش گروه‌های قطبی و کاهش پلاریزاسیون (قطبش پذیری) ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد.

ظرفیت

معادله $C = \frac{\epsilon A}{d}$ رابطه بین ظرفیت (C) و ثابت دی‌الکتریک (ϵ) و همین‌طور وابستگی آن به هندسه نمونه (ضخامت و مساحت) را نشان می‌دهد. البته هرچه ثابت دی‌الکتریک بیشتر باشد ظرفیت نیز بیشتر خواهد بود. هرچه تخلخل کاغذ کمتر باشد ثابت دی‌الکتریک آن افزایش یافته و در نتیجه ظرفیت افزایش می‌یابد.

از آنجایی که مقاومت ذاتی الیاف بلند کرافت بیشتر از مقاومت ذاتی الیاف سودای باگاس است، بنابراین اختلاف بین مقادیر این دو نوع خمیر کاغذ قابل انتظار است. خمیر کاغذ در محیط قلیایی دچار هیدرولیز شده و پیوندهای گلیکوزیدی زنجیره سلولزی گسسته می‌شود؛ بنابراین در نمونه‌های سیانواتیل دار شده به دلیل استفاده از هیدروکسید سدیم به‌عنوان کاتالیزور کاغذ دچار هیدرولیز شده، پیوندهای هیدروژنی کاهش یافته و شاخص مقاومت به کشش به‌طور معنی داری کم شده است که با یافته‌های Wang و همکاران (۲۰۱۲) مطابقت دارد. با افزودن نانو الیاف سلولزی اصلاح شده به کاغذهای اصلاح شده، پیوندیابی افزایش یافته و شاخص مقاومت به کشش در مقایسه با کاغذهای سیانواتیل دار شده افزایش یافته است که این افزایش برای نمونه ۱۰۰٪ الیاف بلند قابل توجه بوده و نشان دهنده پاسخ مناسب تر الیاف بلند به حضور نانوالیاف سلولزی می‌باشد. González و همکاران (۲۰۱۲) اثر افزودن نانوالیاف سلولزی را روی ویژگی‌های مکانیکی خمیر کاغذ اکالیپتوس بررسی کردند و مشاهده کردند که با افزایش سطح نانوالیاف سلولزی از ۰ تا ۹٪ شاخص مقاومت به کشش افزایش می‌یابد. همچنین Kajanto و Kosonen (۲۰۱۲) در تحقیقی مشابه اثر افزودن نانوالیاف سلولزی را بر ویژگی‌های مکانیکی خمیر کاغذ کرافت بررسی و گزارش کردند که با افزودن نانوالیاف سلولزی به خمیر کاغذ کرافت، شاخص مقاومت به کشش به‌طور معنی داری افزایش یافت.

منابع مورد استفاده

- Casey, J.P. 1980. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology. Volume 3(3rd edition). John Wiley and Sons. New York, 236p.
- Enayati, A.A., and Abdolkhani, A., 2007. Dielectric Properties of Wood and Wood-Based Materials, University of Tehran Press. 222p.
- Ferrito, S.J., and Stegehuis, R.L., 2001. High temperature reinforced cellulose insulation for use in electrical applications. Transmission and Distribution Conference and Exposition, IEEE/PES, 2001, Vol. 2, 684-687.
- Hassan, M., 2002. Dielectric properties of cyanoethylated bagasse composites. Polymer Plastics Technology and Engineering. 41(3): 589-600.

در زمان کوتاه‌تری به حداکثر مقاومت عایقی ($50\text{ G}\Omega$) رسیدند، مقاومت بهتری دارند. مقاومت عایقی با اختلاف پتانسیل رابطه مستقیم دارد و با افزایش آن افزایش می‌یابد. پس در نمونه‌هایی که ظرفیت پایینی دارند میزان مقاومت عایقی بیشتر است (Moradian Gilan et al., 2013).

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده شد ظرفیت نمونه‌های اصلاح شده اندکی کاهش یافت که همین کاهش اندک در ظرفیت باعث افزایش اندک در مقاومت عایقی شده است و با نتایج Moradian Gilan و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت دارد. همچنین اختلاف بیشتری بین مقاومت عایقی نمونه‌های تهیه شده از ۱۰۰٪ الیاف بلند با نمونه‌های حاصل از اختلاط دو نوع خمیر کاغذ (۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس) مشاهده شد.

ولتاژ شکست دی‌الکتریک

ظرفیت عبارت است از: نسبت مقدار بار به اختلاف پتانسیل یا ولتاژ ($C = \frac{Q}{V}$). ب؛ بر این ولتاژ شکست با ظرفیت رابطه عکس دارد. البته هرچه ظرفیت کمتر باشد، ولتاژ شکست بیشتر خواهد بود. با توجه به شکل ۵ که مقدار ظرفیت را برای نمونه‌های سیانواتیل دار شده کمتر نشان می‌دهد، مقدار ولتاژ شکست برای این نمونه‌ها افزایش یافته است. این افزایش برای نمونه‌های اختلاطی (۵۰٪ الیاف بلند + ۵۰٪ الیاف باگاس) معنی دار بوده اما برای نمونه‌های ۱۰۰٪ الیاف بلند قابل توجه نیست. همچنین ولتاژ شکست برای کاغذهای اختلاطی بیشتر از نمونه‌های ۱۰۰٪ الیاف بلند است که با یافته‌های Moradian Gilan و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت دارد.

شاخص مقاومت به کشش

مقاومت به کشش در کاغذ متأثر از دو عامل مقاومت ذاتی الیاف و پیوندیابی الیاف می‌باشد. البته هرچه مقاومت ذاتی الیاف و پیوندیابی آنها بیشتر باشد مقاومت به کشش بیشتر خواهد بود. شدت و کیفیت اتصال بین الیاف مهمترین عامل مؤثر بر مقاومت کششی است (Casey, 1980).

- Nada, A., and Hassan, H., 2000. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 67(1):111-115.
- Nakayama, E., and Azuma, J. I., 1998. Substituent distribution of cyanoethyl cellulose. *Cellulose*, 5(3):175-185.
- Prevost, T., 2005. Degradation of cellulose insulation in liquid-filled power transformers. EHV-Weidmann Industries Inc. W-ACTI, 2005 4th Annual Technical Conference.
- Sefain, M.Z., Naoum, M.M., Fadl, M.H., and El-Wakil N.A., 1994. Thermal behaviour of cyanoethylated cellulose. *Theoretica Chimica Acta*, 231:257-265.
- Wang, Y., Tian, M., and Yang, T., 2012. Influence of cyanoethylated chemical modification on transformer insulation paper: molecular modeling study. *International Conference on High Voltage Engineering and Application*, Shanghai, China, 17-20 September, 119-122.
- Yilmaza, N.D., 2013. Effect of chemical extraction parameters on corn husk fibres characteristics. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 38: 29-34.
- Jayamani, E., Hamdan, S., Rahman, M.R., and Bakri, M.K.B. 2014. Comparative study of dielectric properties of hybrid natural fiber composites. *Procedia Engineering*, 97: 536-544.
- Joseph, S., and Thomas, S. 2008. Electrical properties of banana fiber-reinforced phenol formaldehyde composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(1): 256-263.
- Kajanto, I., and Kosonen, M. 2012. The Potential use of micro-and nano-fibrillated cellulose as a reinforcing element in paper. *J-FOR- Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, 2(6): 42-48.
- Majidnia, M., 2013. *Distribution transformers*, Dayere Danesh Publication, 302p.
- Mark, R., and Borch, J., 2002. *Handbook of Physical Testing of Paper*. Marcel Dekker Press. Volume 1: 564p.
- Moradian Gilan, K., Azadfallah, M., Shaygani Akmal, A.A., and Abdolkhani, A., 2013. Dielectric properties of oil impregnated kraft and soda pulps. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*. 28 (2):329-340.

The effect of pulp and cellulose nanofiber cyanoethylation on the physical properties of transformer insulating paper

M. Azadfallah^{1*}, H. Khodabandehloo.² and A. A. Shaygani Akmal³

1- *Corresponding author, Assistant Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: adfallah@ut.ac.ir

2- M.Sc., Pulp and Paper Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

3- Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, School of Electrical & Computer Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: Aug., 2015

Accepted: Jan., 2016

Abstract

The properties of transformer electrical insulating papers are influenced by fiber chemical modification process. In this research, the effect of cyanoethylation of fibers and addition of cyanoethylated cellulose nanofiber (CNF) on dielectric properties including capacitance, dielectric loss, insulation resistance, breakdown voltage as well as tensile strength of two grade of handsheets made of unbleached long fibers and its mixture with bagasse soda pulp (with the ratio of 1:1) were evaluated after impregnating with mineral oil. Cyanoethylation of CNF and pulp fibers was performed by grafting of acrylonitrile under alkaline condition at 40 °C and room temperature respectively. Then, the nitrogen content of cyanoethylated samples was determined using Kjeldahl method and degree of substitution (DS) was calculated. The results showed that cyanoethylation of pulp fibers and CNF decreased the capacitance and tensile strength of insulated papers. It was also observed that the chemical modification imposed slight effect on dielectric loss, but insulation resistance and dielectric voltage were increased.

Key words: Cyanoethylation, insulation paper, cellulose nanofiber, dielectric properties.