



ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАБЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

А.Н. Горбеев, инженер;

А.А. Крючков, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник;

В.Л. Овсиенко, канд. техн. наук, зав. лабораторией;

Т.А. Степанова, научный сотрудник;

М.Ю. Шувалов, д-р техн. наук, зав. отделением;

ОАО «ВНИИКП»

Необходимость измерения теплофизических характеристик материалов возникает в целом ряде задач кабельной техники, связанных с расчетом теплового поля в кабельных изделиях или в образцах собственно материалов. К таким задачам относятся:

а) моделирование теплового состояния кабелей и проводов при производстве – при вулканизации, дегазации и т.п.;

б) тепловой расчет изделий в эксплуатации – при штатных (стационарных и переходных) режимах нагружения, например расчет температуры жилы по данным оптоволоконного датчика, а также при перегрузках и коротких замыканиях;

в) расчет теплового состояния кабелей, проводов и образцов материалов при испытаниях – ресурсных, типовых, при испытаниях на нераспространение горения и т.д.

Для определения теплофизических характеристик материалов различной природы существует специализированное измерительное оборудование, например, прибор *Ceast 6891/000 Heat-Flow Meter*, предлагаемый итальянской фирмой *Ceast*, или прибор *Netsch LFA 427*, в котором реализован метод лазерного импульса [1]. Следует, однако, иметь в виду, что это оборудование имеет высокую стоимость и сложно в эксплуатации, поэтому его использование будет оправдано только в профилированных лабораториях. Для тех же лабораторий, в которых такие измерения не являются основным профилем работы, но потребность в которых время от времени возникает, и при этом имеется термоаналитическое оборудование, для соответствующих экспериментов целесообразно использование последнего. Такая возможность на примере метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) продемонстрирована в [2, 3].

В ОАО «ВНИИКП», начиная с 1993 г., проводятся эксперименты по определению коэффициента теплопроводности различных твердотельных материалов с использованием метода ДСК. В настоящей статье мы рассказываем об опыте проведения подобных экспериментов и приводим, на наш взгляд, наиболее интересные их результаты.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДИКИ

Основное эмпирическое соотношение для процесса теплопередачи записывается следующим образом [1]:

$$\frac{Q}{t} = \lambda S \frac{dT}{dx}, \quad (1)$$

где Q – количество тепла; t – время; λ – коэффициент теплопроводности; S – поперечное сечение, через которое

происходит перенос тепла; T – температура; x – координата в направлении теплопереноса.

Для стационарного режима поток теплоты пропорционален разности температур между границами верхней и нижней поверхностями образца толщиной h :

$$\frac{Q}{t} = \lambda S \frac{\Delta T}{h}. \quad (2)$$

Для определения коэффициента теплопроводности методом ДСК было предложено [2] контролировать процесс плавления кусочка металла (галлия, индия и др.), расположенного на верхней поверхности образца испытываемого материала (рис. 1), при условии, что форма и площадь контактной поверхности металла и образца примерно одинаковы.

При нагревании такой системы «образец + металл» в ячейке термоанализатора достигается точка плавления металла. Температура металла остается постоянной пока он весь не расплавится, при этом тепловой поток пропорционален разности температур нижней и верхней поверхности образца, о чем свидетельствует наличие нисходящего прямолинейного участка на экспериментальной кривой ДСК (рис. 2).

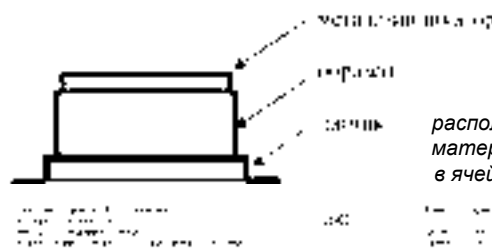


Рис. 1. Схема расположения образца материала и металла в ячейке калориметра



Рис. 2. Пример термограммы для системы индикаторный металл – испытываемый образец

Измеряемая термоанализатором температура нижней поверхности образца материала и подводимый к ней тепловой поток позволяют оценить теплопроводность материала. Коэффициент теплопроводности λ может быть рассчитан по формуле, получаемой из уравнения (2):

$$\lambda = \text{tg}\alpha \cdot k \cdot h / S,$$

где α – угол наклона линейного участка экспериментальной кривой плавления в координатах «тепловой поток – температура»; k – постоянная ячейки, определяемая при калибровке прибора.

Величина λ измеряется методом ДСК при определенной температуре, отвечающей узкому диапазону температур (5–10 К) около точки плавления используемого металла-индикатора. Для справки, использованные нами металлы имеют температуру плавления, Тпл: галлий 303 К, индий 430 К, олово 505 К. Данное обстоятельство ограничивает возможности методики в исследовании температурной зависимости теплопроводности материалов.

Методика обеспечивает приемлемую точность оценки теплопроводности только для материалов, у которых коэффициент теплопроводности не превышает 1 Вт/м·К. К таковым можно отнести практически все полимерные материалы, используемые в составе кабельных изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования теплопроводности материалов по описанной выше методике были использованы следующие чистые металлы: галлий, индий и олово. Измерения были выполнены на ДСК термоанализаторе Q 20 фирмы TA Instruments. Образцы испытуемых материалов имели цилиндрическую форму, диаметр 4 мм и толщину 1,5–2,0 мм. Масса навесок металлов составляла 20–30 мг. Кусочек металла сначала расплющивали, затем вырезали пробу в виде диска диаметром 4 мм. При работе с галлием все операции выполняли на охлажденной стальной платформе.

В экспериментах с галлием использовали скорость нагрева 2 °С/мин, с индием и оловом – 5 °С/мин. Результат измерений не зависит от скорости нагрева (до 10 °С/мин), но при работе с легкоплавким галлием, из соображений удобства проведения эксперимента, мы использовали меньшую скорость нагрева. Измерения проводили в токе азота с расходом 50 мл/мин.

В отличие от первоначального варианта методики [2], где образец материала помещался непосредственно на датчик термоанализатора, мы использовали алюминиевые чашечки, которые защищают датчик от возможных загрязнений со стороны образца. Это особенно важно

при работе с относительно тугоплавким оловом. Использование чашечек приносит в систему дополнительное тепловое сопротивление. Однако, данные [3] и наши собственные эксперименты показывают, что вклад переходного теплового сопротивления в результат измерений λ не превышает 5 %. Поэтому при обработке экспериментальных данных мы вводили 5 %-ную поправку в сторону увеличения значений λ .

Как правило, относительное стандартное отклонение среднего для серии измерений составляло 3–6 %. Важным условием получения правильного результата является качество контактных поверхностей образца. Они должны быть плоскими и гладкими, чтобы обеспечивать максимально плотное прилегание к дну чашечки и к индикаторному металлу. Перед каждой сменой индикаторного металла необходимо проводить калибровку прибора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета коэффициента теплопроводности исследуемых материалов использовали значения тангенсов углов наклона касательных к экспериментальной кривой плавления индикаторного металла (рис. 2).

Для рассмотрения мы отобрали результаты измерений λ как известных искусственных и природных материалов, так и новых перспективных материалов для кабельных изделий.

В табл. 1 приведены измеренные нами значения λ некоторых материалов в сравнении с литературными данными.

В последние годы все чаще применяются в составе кабельных изделий электроизоляционные материалы, не содержащие галогенов, отвечающие возросшим требованиям по экологичности и пожаробезопасности кабельных изделий. К таким материалам можно отнести разработанные компанией «Проминвест Пластик» полимерные композиции серии «Винтес». Эти композиции содержат значительное количество антипирена, который при нагревании материала выше 250 °С выделяет воду.

Поскольку теплофизические свойства материалов этого типа оставались неизученными, мы измерили их коэффициенты теплопроводности при температуре плавления двух индикаторных металлов. Также мы попытались оценить изменения теплопроводности в материале, подвергнувшись воздействию высокой температуры. С этой целью в качестве объектов были выбраны композиции серии «Винтес» марок 1110, 2010 и 3020, отличающиеся содержанием минеральных наполнителей (40–60 % по массе). Подготовка образцов для исследований включала выдерживание образцов материалов при температуре 260 °С в течение 5 минут, что соответствует начальной

Таблица 1

Материал образца	λ , Вт/К·м		
	Результат измерений (по индию)	Значение по данным [2]	Значение по данным [5, 6]
Картон	0,093	–	0,13
Пробка	0,089	0,082	–
Кожа	0,13	–	0,17
Древесина	0,17	–	0,13–0,42
Полиэтилен низкой плотности сшитый (изоляция кабеля высокого напряжения)	0,24	0,23 [4]	–
Политетрафторэтилен	0,22	0,25	–
Шланговая резина марки ШГС-50	0,27	–	–
Кварцевое стекло	1,00	0,96	–

Таблица 2

Образец материала, марка	λ , Вт/К·м			
	исходный		после теплового воздействия	
	по галлию	по индию	по галлию	по индию
1110	0,28	0,36	0,24	0,31
2010	0,33	0,47	0,27	0,33
3020	0,41	0,68	0,37	0,42

Таблица 3

Образец	λ , Вт/К·м		
	30 °С	160 °С	230 °С
Резина марки ШГС-50	0,20	0,27	0,30
Кремнийорганическая резина	0,24	0,34	0,38

стадии испытаний материала в конкалориметре. Полученные образцы имели пористую структуру (размер пор преимущественно 0,1–0,5 мм) и объем, больший первоначального на 40–60 %.

Данные, приведенные в табл. 2, вполне согласуются с общими представлениями о влиянии состава и структуры материала на теплопроводность. Действительно, композиция 3020, имеющая наибольшее среди исследованных материалов содержание минеральных добавок, имеет

и существенно более высокий коэффициент теплопроводности. Образцы всех трех материалов после теплового воздействия, имеющие пористую структуру и содержащие воздух в количестве до 60 % своего объема (теплопроводность воздуха более чем на порядок ниже теплопроводности исходных материалов), характеризуются пропорционально более низким значением λ .

Можно также отметить, что величина λ с ростом температуры увеличивается. Более точно характер температурной зависимости λ полимерных материалов можно оценить на примере резин, позволяющих производить измерения при температуре плавления олова (табл. 3).

На рис. 3, приведены графики зависимости λ от температуры для резин в интервале 30–230 °С.

В заключение еще раз отметим достоинства метода ДСК для исследования полимерных материалов. Прежде всего, это богатые возможности данного метода для решения множества задач, связанных с изучением как термодинамических свойств веществ, в том числе теплопроводности, так и для определения кинетических характеристик процессов в условиях линейно программируемого изменения температуры. Широкие возможности метода удачно дополняются быстротой эксперимента и использованием образцов малых размеров. Для твердотельных материалов с не очень высокой теплопроводностью метод ДСК дает результаты, хорошо согласующиеся с результатами определения коэффициента теплопроводности, полученными при использовании других методов.

Авторы надеются со временем опубликовать статью, посвященную исследованию теплоемкости полимерных материалов для кабельных изделий.

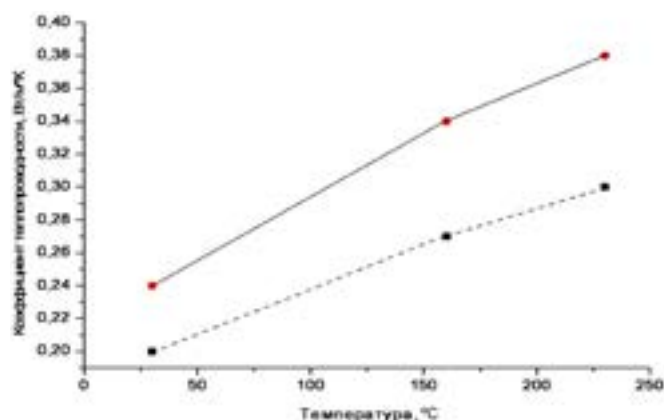


Рис. 3. Изменение коэффициента теплопроводности с ростом температуры для кремнийорганической резины (сплошная линия) и резины марки ШГС-50 (пунктирная линия) на основе углеводородного эластомера

ЛИТЕРАТУРА

1. Грелльман В., Зайдлер С. Испытания пластмасс. – С-Пб.: Профессия, 2010, 716 с.
2. G. Hakvoort, L.L. van Reijen. Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC – Thermochim. Acta, 1985, V. 93, P. 317–320.
3. Плехович А.Д., Кутын А.М., Дорофеев В.В. Измерение теплопроводности стекла $(\text{TeO}_2)_{0,72}(\text{WO}_3)_{0,24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,04}$ методом ДСК. – Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012. – № 5 (1). – С. 99–102.
4. Ларина Э.Т., Шувалов М.Ю., Овсиенко В.Л. Расчет допустимых нагрузок одножильных кабелей с пластмассовой изоляцией. // Электротехника. –1991. – № 3. – С. 28–31.
5. Краткий справочник химика. – М.: Госхимиздат, 1963, 624 с.
6. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.