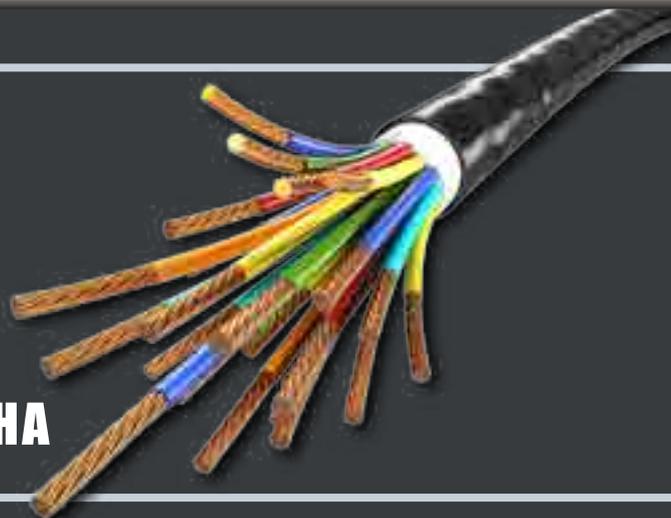


А.Я. Загальская, инженер;
 А.А. Крючков, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник;
 Т.А. Степанова, научный сотрудник;
 ОАО «ВНИИКП»

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА



Аннотация. В статье приведен краткий обзор и анализ методов определения степени сшивания полиэтилена, описанных в литературных источниках. Отмечены недостатки рассматриваемых методов, ограничивающих их применимость на практике для контроля качества кабельных изделий. Продемонстрированы преимущества и потенциальные возможности использования для этой цели термомеханического анализа в варианте сжатия образца материала.

Ключевые слова: полиэтилен; термомеханический анализ; степень сшивания; тепловая деформация; гель-фракция.

Abstract. The paper gives a brief review and analysis of the methods for evaluating the degree of polyethylene crosslinking that were described in appropriate literature. The weak points of these methods limiting their applicability in actual control of cable and wire quality are outlined. The advantages and potentialities of the thermomechanical analysis used for this purpose are demonstrated.

Key words: polyethylene; thermomechanical analysis; degree of crosslinking; thermal deformation; gel fraction.

Материал поступил в редакцию 13.09.2017
 Крючков А.А. E-mail: a.kryuchkov@vniikp.ru

Сшитый полиэтилен (ПЭ) является основным изоляционным материалом для производства кабелей среднего и высокого напряжения, самонесущих изолированных проводов, бортовых проводов и других кабельных изделий. Контроль сшитого состояния ПЭ в готовом изделии имеет большое значение, поскольку именно это состояние определяет формоустойчивость кабеля (провода) при воздействии высоких, длительно или кратковременно допустимых температур эксплуатации изделия.

В качестве метода оценки степени сшивания ПЭ в промышленности чаще всего используют испытания на тепловую деформацию (ТД), которые проводятся согласно [1]. Метод состоит в том, что образец в виде стандартной лопатки выдерживают при температуре 200 °С при растягивающем усилии 20 Н/см² в течение 10 мин., после чего измеряют относительное удлинение образца. Метод не сложен в исполнении, но даёт значительный разброс результатов.

Другой метод, который можно считать традиционным, основан на определении содержания гель-фракции (ГФ) путём экстракции из образца ПЭ несшитой части полимера органическим растворителем [2]. Содержание ГФ коррелирует с количеством образующихся при сшивании поперечных связей в единице объёма полимера. Недостатки золь-гель анализа общеизвестны: большая продолжительность (12–15 часов), необходимость использования легковоспламеняющегося и небезопасного для здоровья растворителя и др. По этой причине золь-гель анализ уже не находит применения в качестве метода контроля качества изоляции при производстве кабельных изделий, но продолжает использоваться в исследовательских целях.

Описан способ определения степени сшивания ПЭ с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [3]. Отмечено, что при образовании пространственной сетки в полиэтилене низкой плотности

(ПЭНП) температура его плавления ($T_{пл}$), соответствующая максимуму пика плавления, снижается пропорционально содержанию ГФ, в связи с чем авторы предложили использовать ДСК для оценки степени сшивания ПЭ. Однако весь диапазон изменений $T_{пл}$ не превышает 6 °С, вследствие чего чувствительность метода невысока.

Предложено также использовать для контроля степени сшивания ПЭ методы электронного парамагнитного резонанса [4] и фотолюминесцентного анализа [5]. Примеры практического использования предложенных методик авторам неизвестны.

Получить информацию о плотности сетки в сшитых полимерах можно с помощью термомеханического анализа (ТМА) [6], исследуя температурную зависимость деформации образца материала при постоянной сжимающей или растягивающей нагрузке, как например в [7].

С точки зрения классической теории высокоэластичности при деформации сетчатых полимеров растягивающее или сжимающее напряжение пропорционально деформации и числу активных цепей в единице объёма (участков цепей, принадлежащих пространственной сетке) или степени сшивания [8]. Применительно к методу ТМА это означает, что при температуре выше температуры плавления кристаллической фазы ПЭ, когда единственной упругой составляющей остается сетка, деформация образца должна быть меньше, чем у несшитого полимера при одинаковой нагрузке, и тем меньше, чем выше степень сшивания.

Для определения степени сшивания полимерных материалов мы уже на протяжении более 20 лет используем метод ТМА в варианте сжатия образца. Пример типичных кривых ТМА, которые при этом получаются, показан на рис. 1.

В качестве характеристики материала авторы используют кратность сжатия (КС), $КС = l_0 / l$, где l_0 – толщина образца в недеформированном состоянии при комнатной

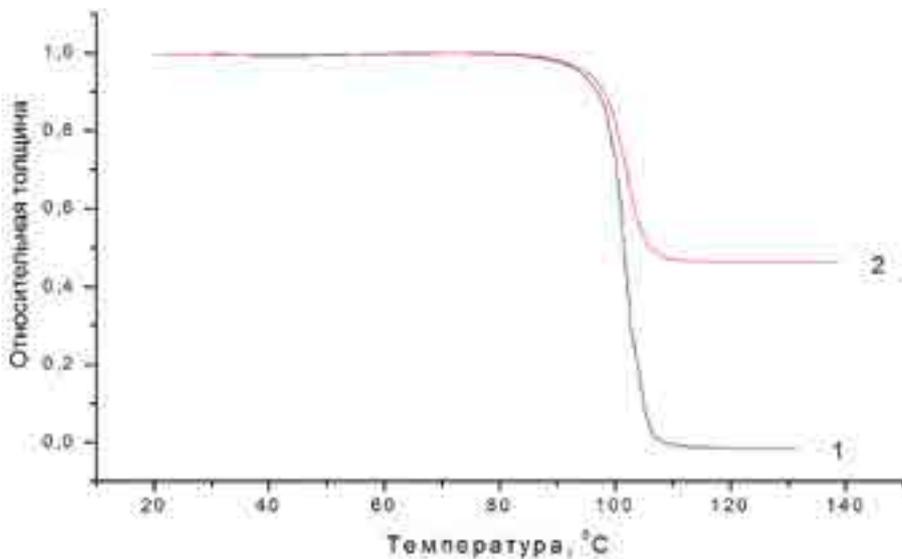


Рис. 1. Пример кривых ТМА образцов ПЭ низкой плотности: 1 – несшитый, 2 – сшитый

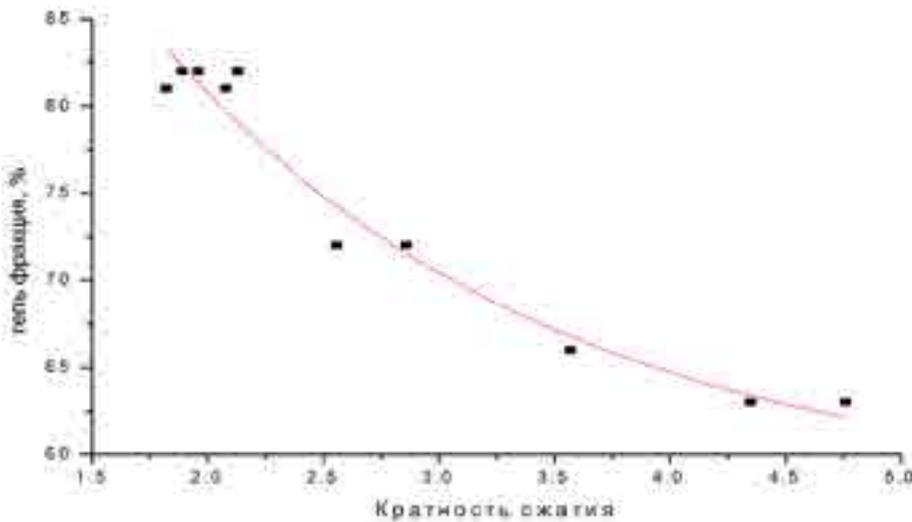


Рис. 2. Зависимость между величиной КС и содержанием ГФ для образцов сшитого ПЭНП

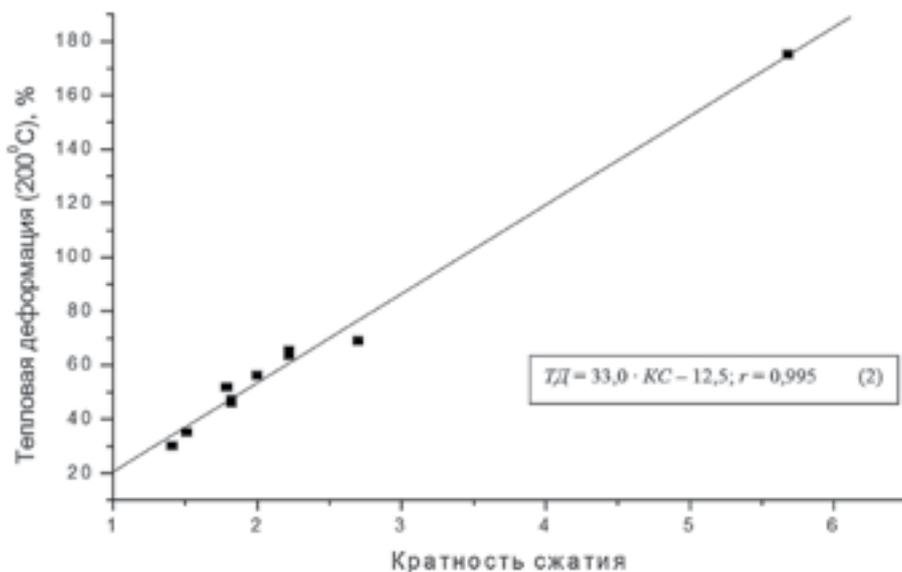


Рис. 3. Зависимость между величинами КС и ТД для образцов сшитого ПЭНП

температуре, l – толщина образца при температуре 130 °С и давлении 0,8 МПа. Условия эксперимента были выбраны из расчёта достижения максимальной чувствительности метода в рабочем диапазоне степени сшивания полимера.

К настоящему времени исследовано значительное количество материалов, отличающихся способом сшивания и полимерной основой, так что есть возможность на примере ПЭ рассмотреть, как данные ТМА соотносятся с данными, полученными стандартными методами. На рис. 2 показана корреляционная зависимость между величиной КС и ГФ.

Данная зависимость описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Gamma\Phi &= 57,6 + 75,5 \cdot \exp(-KC / 1,69); \\ r &= 0,980, \end{aligned} \quad (1)$$

где r – коэффициент корреляции.

Используя уравнение (1) можно, при желании, по данным ТМА оценить содержание ГФ в образце.

На рис. 3 показан результат корреляционного анализа данных по тепловой деформации (ТД) и КС.

Линейный характер корреляции представляется вполне закономерным, поскольку в данном случае сравниваются характеристики, сходные по физическому смыслу, а испытания на ТД можно рассматривать как упрощенный вариант ТМА.

Согласно действующей нормативной документации на кабельные изделия с изоляцией из сшитого ПЭ, например, [9], эксплуатационной пригодности отвечает величина ТД, равная или ниже 175 %. Указанному критерию соответствует значение КС, равное или ниже 5,7.

Отмечая сходство методов измерения ТД и КС, уместно будет сделать одно замечание. В ходе выполнения испытаний на ТД нередко образец, показавший приемлемое значение ТД, обрывается ранее положенного времени, давая отрицательный результат испытаний. Объяснение этому факту авторы видят в следующем. Требование 10-минутной выдержки образца при 200 °С привносит в данную процедуру элемент испытаний материала на длительную прочность, которая, наряду с плотностью сетки, будет определяться количеством и размерами микродефектов на поверхности (главным образом) и в объёме образца материала. Оценка степени сшивания методом ТМА посредством

измерения деформации сжатия свободна от ограничений в отношении качества образца, единственное требование – рабочие поверхности образца должны быть плоскими и параллельными. К достоинствам метода ТМА следует также отнести малые размеры испытываемой пробы, что при дефиците материала (например, при очень малых радиальных размерах кабельного изделия) может стать значимым преимуществом. Для проведения испытаний достаточно иметь образец материала размером 2×2 мм толщиной 0,5–0,7 мм. Это, в частности, позволяет исследовать однородность степени сшивания в объёме исследуемого материала. В качестве примера приведём результаты определения КС в разных слоях изоляции двух высоковольтных кабелей (таблица).

Послойное распределение степени сшивания ПЭ изоляции кабелей высокого напряжения

Слой	Кратность сжатия	
	кабель № 1	кабель № 2
Внешний	2,54	4,57
Средний	2,45	3,60
Внутренний	2,98	3,07

Приведенные данные показывают, что изоляция кабеля № 2 характеризуется меньшей степенью сшивания и большей её неоднородностью по толщине по сравнению с изоляцией кабеля № 1, что может отражать недостатки технологии производства изделия, требующие устранения.

Ещё одно направление использования метода ТМА – исследование процессов старения сшитых полимерных материалов. Ниже в качестве примера приведены результаты исследования образцов изоляции кабеля на напряжение 20 кВ из пероксидносшитого ПЭ определённой марки после теплового старения в конкретных условиях. На рис. 4 показаны кривые ТМА образцов до и после старения.

Изменение положения участка кривой на оси ординат при температуре выше 120 °С говорит о росте степени сшивания во времени. Следует особо отметить изменение профиля в низкотемпературной зоне кривой ТМА наиболее состаренного образца. Ранняя деформация образца указывает на снижение степени кристалличности полимера по сравнению с другими образцами. Этот вывод был подтвержден результатами исследований образцов методом ДСК. На рис. 5 приведены графики изменения

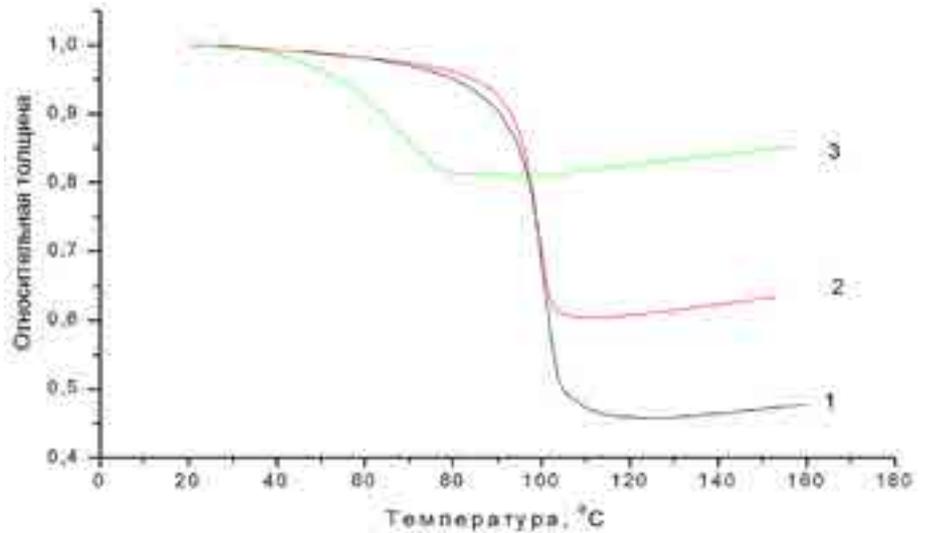


Рис. 4. Кривые ТМА изоляции из сшитого ПЭ кабеля на напряжение 20 кВ. Старение на воздухе при температуре 140 °С: 1 – до старения, 2 – 63 сут., 3 – 98 сут.

Таблица

КС в ходе теплового старения при разных температурах образцов того же материала.

По результатам измерений КС была рассчитана эффективная энергия активации (И) процесса, определяющего изменение степени сшивания материала изоляции. Полученное значение $W = 116$ кДж/моль сопоставимо с энергией активации окисления ПЭ [10].

В заключение отметим, что согласно нашему опыту метод ТМА является ценным исследовательским дополнением к традиционным методам определения степени сшивания полимеров и в ряде случаев может служить их эффективной заменой.

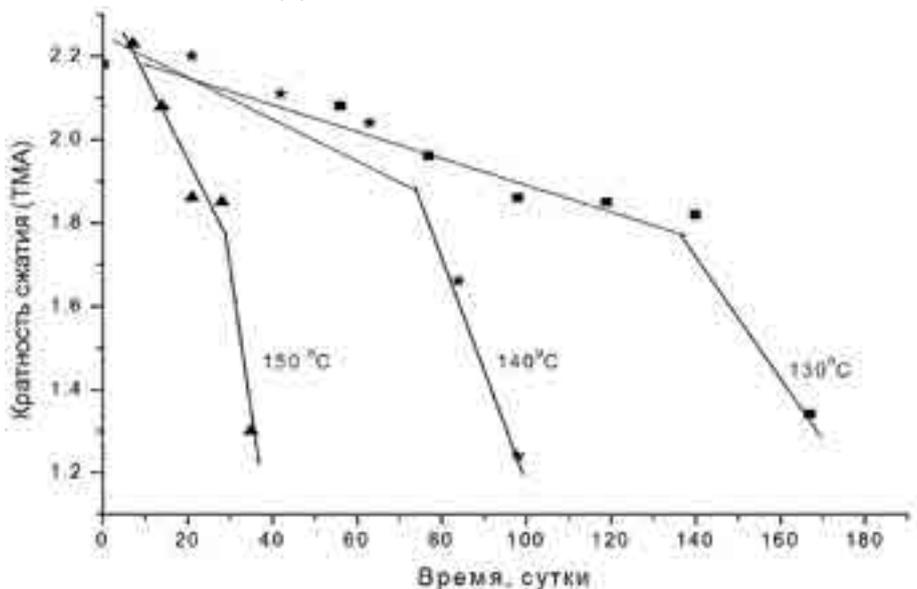


Рис. 5. Графики изменения КС изоляции из сшитого ПЭ кабеля на напряжение 20 кВ

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ IEC 60811-507-2015. Кабели электрические и волоконно-оптические. Методы испытаний неметаллических материалов. Часть 507. Механические испытания. Испытания на тепловую деформацию для сшитых композиций. – М.: Стандартинформ, 2016. – 6 с.

2. ISO 10147:2011 – Pipes and fitting made of crosslinked polyethylene (PE-X) – Estimation of determination of the gel content. – Geneve 20, Switzerland: International Organization for Standardization, 2011. – 4 p.

3. Bolder G., Meier M. Schnelle ermittlung des vernetzungsgrades von vernetztem polyethylen mittels DSC-analyse // Kautschuk und gummi kunststoffe. – 1986. – Vol. 39, N 8. – P. 715–728.

4. Зюзин А.М., Радайкин В.В., Сабанеев С.Н. Способ контроля степени сшивки полиэтилена // Патент РФ № 2310190, МПК G01N 24/10. Опубликовано 10.11.2007, версия коррекции № 1 (W1C1). Опубликовано 27.01.2008. – Бюл. № 3.

5. Гришаев В.Я., Никишин Е.В. Способ контроля степени сшивки полиэтилена // Патент РФ № 2492451, МПК G01N21/63. Опубликовано 10.09.2013. – Бюл. № 25.

6. ISO 11359-1:1999 – Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) – General principles. – Geneve 20, Switzerland: International Organization for Standardization, 1999. – 8 p.

7. Скрозников С.В. Закономерности формирования структурно-механических свойств шитых полиолефинов для кабельной техники: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2015. – 149 с.

8. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 430 с.

9. ТУ 16-705-495–2006. Кабели силовые с пластмассовой изоляцией на напряжение 64/110 кВ. – М.: ВНИИКП, 2006. – 51 с.

10. Davidson D.L. Prediction of Polyethylene Aging by Isothermal DSC // 25th International Wire and Cable Symposium Proceedings. – 1976. Cherry Hill, N.J. – P. 265–271.



UPCAST® – первая технология непрерывного вертикального литья

Надёжность, основанная на 50-летнем опыте последовательных технологических разработок и отличной работы с клиентами

UPCAST OY • Kuparitie 10 • P.O. Box 60, FI-28101 PORI, Finland • Tel.: +358 207 577 400 • Fax: +358 207 577 401 • www.upcast.com



По мере создания новых областей применения медных сплавов использование технологии UPCAST® для производства различных сплавов увеличивается быстрыми темпами.

В последнее время испытания проводились с такими сплавами, как CuMg0.5, ZnAl15 и с различными сплавами латуни. Сплав CuMg обладает высокими прочностными характеристиками и отличной проводимостью, благодаря чему возникает несколько вариантов его применения, например, для изготовления контактных проводов для высокоскоростных поездов и жгутов проводов для автомобильной промышленности.

Технология UPCAST® уже используется для литья прутков самых больших диаметров из сплава CuMg0.5, и после переработки такой катанки готовая проволока отвечает требованиям стандарта EN 50149. Кроме того, полученная таким методом литья катанка из сплава CuMg0.5 диаметром 8 мм была далее переработана в тонкую проволоку, пригодную для автомобильной отрасли. При диаметре литой заготовки 8 мм процесс получения готового продукта намного короче и также более эффективен с точки зрения экономики.

Сплав ZnAl используется в процессе электро-дуговой металллизации и газопламенного напыления для защиты от коррозии. Очень тонкая проволока из сплава ZnAl вставляется в пистолет-распылитель, где она плавится и затем наносится методом напыления на стальную поверхность, образуя плёнку, которая защищает сталь от коррозии.

Технология литья катанки из сплава ZnAl новая и отличается замечательными преимуществами. По сравнению с традиционным методом производства этого сплава инвестиционные расходы в этом случае значительно меньше. Кроме того, большим преимуществом является то, что если методом горячего прессования можно производить продукты только конкретных длин, то с помощью технологии UPCAST® можно производить литьё катанки и наматывать её на катушки точно выбранных оптимальных объёмов в зависимости от потребностей потребителя.

В будущем основное внимание научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ будет направлено на сплавы, однако при этом не останется без внимания дальнейшая разработка продуктов из бескислородной и фосфорно-раскисленной меди, также материалов в форме, отличающейся от катанки (плоские заготовки, трубы и т.д.).

На участке опытно-промышленной эксплуатации технологии UPCAST® испытания проводятся на двух линиях литья: одна из них оборудована 6-тонной плавильной печью с индуктором канального типа мощностью 400 кВт, а другая представляет собой 3-х тонную тигельную индукционную печь. Первая может также использоваться как гибридная линия, на которой можно производить литьё катанки или труб различных размеров, при этом нормальными размерами для катанки считается диаметр от 8 до 30 мм, а для труб – 20–60 мм. Процесс UPCAST® может применяться для литья различных профилей. Недавно очень успешно прошли испытания по литью плоских заготовок.

Существует несколько моментов, которые всегда служили стимулом для научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области технологии UPCAST® и использования новых возможностей:

- эта технология должна обеспечивать потребителям экономию затрат и гарантировать самую высокую эффективность с точки зрения стоимости;
- качество катанки должно оставаться на хорошем уровне или же становиться немного лучше с каждой новой разработкой;
- процесс должен оставаться экологически безопасным; «Всегда зеленее» – так звучит слоган. Отсутствие вредных выбросов, отсутствие необходимости очистки сточных вод означает снижение воздействия на окружающую среду, наряду с низкой стоимостью жизненного цикла.

В дополнение к этому несколько лет назад были разработаны линии UPCAST®, пригодные для литья катанки из медных ломов кабельного производства.

