

С.А. ЩЕРБИНА, асп., НТУ «ХП»

АПАРАТНО-ЧУТЛИВИ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ СТУПЕНЯ ЗШИВКИ РАДІАЦІЙНО-МОДИФІКОВАНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ ІЗОЛЯЦІЇ КАБЕЛІВ

Повний та надійний аналіз ступеню зшивки полімерних матеріалів засновано на використанні сучасного та дорогого обладнання з реалізацією відповідної програмної обробки. Виконано аналіз та обґрунтовано можливість застосування апаратно-чутливих методів контролю ступеню зшивки кабелів з двошаровою поліетилен-фторопластовою полімерною ізоляцією. Показано, що найбільш ефективними методами для визначення ступеню радіаційної зшивки є диференціальна скануюча калориметрія та інфрачервона спектроскопія.

Ключові слова: радіаційне модифікування, полівініліденфторид, термогравіметричний метод, диференціальна скануюча калориметрія, інфрачервона спектроскопія. ПВДФ

Вступ.

Технологія модифікації структури полімерів за допомогою радіаційного випромінювання широко практикується в промисловості для поліпшення фізичних та хімічних властивостей кінцевої продукції, такої як спеціальні дроти і кабелі, що призначені, наприклад, для фіксованого монтажу бортової електричної мережі авіаційної техніки [1].

Використання авіаційних проводів з ізоляцією на основі тільки одного зшитого поліетилену не відповідає вимогам за пожежебезпеку, радіаційною та тепловою стійкістю [2,3]. В виробництві проводів застосовується захисна оболонка з полівініліденфториду (ПВДФ - PVDF – фторопласт-2М). На відміну від фторопласта - 4 (політетрафторетилену) PVDF переробляється методом екструзії [4]. Після накладання ізоляції та захисної оболонки відбувається радіаційне модифікування (зшивка) проводу в цілому. Поведінка фторопласту – 2М під час випромінювання суттєво залежить від хімічної структури і може варіюватися від ступеня зшивки [4].

Фторопласт 2 М - унікальний полімерний матеріал, що отримується хімічним шляхом. Завдяки вмісту атомів фтору, він відрізняється високою хімічною стійкістю, не розчиняється в багатьох органічних розчинниках і навіть не змінюється при кип'ятінні в "царській горілці" [5]. Характеризується широким діапазоном механічних властивостей, високою діелектричною проникністю, низьким коефіцієнтом тертя і значенням зносу, стійкістю до впливу агресивних середовищ при кім-

© С.А. Щербіна. 2014

натній і підвищеній температурі. Зарубіжними аналогами Ф-2М за властивостями і застосуванням є марки ПВДФ: Kynar, Solef, KF-polymer.

Ступень зшивки оболонки з фторопласту – 2М, як і поліетилену – основної ізоляції авіаційних проводів, може бути визначено за вмістом гель-фракції [6].

Вміст гель-фракції (не розчиненої частини, тобто не зшитої) PVDF визначається шляхом витримки зразків матеріалу, наприклад, в диметіл-ацетоміді протягом 12 – 24 годин.

Полімерні матеріали часто являють собою сополімери, суміші, а їх властивості модифікуються використанням різних добавок або змішанням з такими компонентами, як вогнезахисні добавки, піноутворювачі, лубриканти і стабілізатори, а також радіаційним опроміненням. У цих випадках найпростіші методи ідентифікації не дадуть задовільних результатів. Єдиний шлях до отримання правильних результатів полягає у використанні складних хімічних та термічних методів аналізу.

Ступінь важливості застосування спеціальних кабелів потребує відповідних методів контролю ступеню зшивки [7]. Найбільш актуальними в останній час є так звані апаратно-чутливі методи контролю. Перевага цих методів полягає в тому, що для оцінки ступеню зшивки потрібні навіски полімерів масою всього від 200 до (3 – 5) мг.

Ціллю статті є аналіз та обґрунтування застосування апаратно-чутливих термоаналітичних методів, а саме: термогравіметричного аналізу, диференціальної скануючої калориметрії та інфрачервоної спектроскопії, для визначення ступеню зшивки поліетиленової ізоляції та полівініліденфторидної захисної оболонки.

Методи термоаналітичного аналізу.

Термоаналітичні методи випробувань полімерів широко використовуються лабораторіями, як на підприємствах, так і в науководослідних інститутах. За допомогою термічних методів аналізу визначають такі показники полімерних матеріалів як температура початку термічного розкладання, втрата маси при різних температурах, швидкість втрати маси, температури фазових переходів в полімерах, енергію активації та ін. Також можна проводити оцінку впливу різних добавок (стабілізаторів, наповнювачів, пластифікаторів) на структуру та властивості матеріалів.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) використовується в дослідженні і розробках різних речовин і конструкційних матеріалів, як рідких, так і твердих, для того, щоб отримати інформацію про їх термостійкість і склад [8].

Фізико-хімічні процеси в матеріалах після зшивки часто супроводжуються зміною маси, яке може бути визначено за допомогою термо-

гравіметричного методу, який є стандартним методом аналізу полімерів, заснованим на вимірюванні зміни маси досліджуваного зразка при нагріванні. За допомогою реєстрації в часі температури та втрати маси зразком визначають температуру розкладання і термічну стійкість полімеру, а також роблять висновки про вміст речовин-композитів (наприклад, розм'якшувача, наповнювача). Метод може бути реалізованим в режимі лінійно зростаючої температури або в ізотермічному режимі. Фізичний сенс методу полягає в тому, що в процесі його проведення фіксується втрата маси мікроразка при постійній швидкості його нагріву в кюветі приладу.

У тому випадку, якщо не відбувається зворотних процесів виділення вологи або відщеплення низькомолекулярних сполук у результаті процесів циклізації, температура початку втрати маси зразка характеризує початок розкладання матеріалу. В якості критерію термостабільності полімерів вибирають температури 5, 10 і 50% -ої втрати маси на кривій TG.

Метод є ефективним в тому випадку, коли зразок виділяє летючі речовини в результаті різних фізичних та хімічних процесів.

Недоліком методу є також та обставина, що втрата маси, обумовлена відщепленням газоподібних продуктів деструкції, в окремих випадках може компенсуватися збільшенням маси при протіканні процесів окисної деструкції.

Наступним методом є **диференціальна скануюча калориметрія** (ДСК), який фіксує залежність від температури теплового потоку dH/dT (Дж/с), необхідного для підтримки однаковими температури зразка і еталону. У більшості випадків при окисленні відбувається виділення теплоти, при термічному руйнуванні - поглинання. За площею піків кривої ДСК можна розрахувати теплові ефекти, що відбуваються в речовині змін, ступінь кристалічності полімерів і температуру скловання, ступінь вулканізації еластомерних матеріалів.

Метод диференціальної скануючої калориметрії є одним з інформативних прийомів дослідження змін в полімерах, пов'язаних з впливом опромінення [9]. Основою методу є фіксування температурної залежності ізобаричної теплоємності досліджуваного зразка завдяки визначенню потужності теплового потоку, компенсуючого виникнення різниці температур на досліджуваному зразку і еталонній речовині, які одночасно піддають дії змінного теплового поля.

Типовий вид термограми поліетилену у формі залежності теплоємності від температури показаний на рис.1. Вона дає можливість визначити температуру (T_m) і теплоту плавлення (ΔQ_m), а також темпе-

ратуру (T_d) відхилення від лінійності залежності теплоємності, яка може бути віднесена до початку окислювальних або деструкційних процесів в зоні в'язкотекучого стану (рис. 1).

Приклад застосування ДСК для зразків не опромінених та опромінених зразків ізоляції на основі фторопласту-4 наведений в [10]. Незначна зміна між контрольними неопроміненими (позначені як PTFE BOA) і опроміненими зразками спостерігається при температурі 125 °С (рис.2) [10].

Для аналізу сополімерів, визначення складу, структурних характеристик, аналізу модифікуючих добавок: пластифікаторів, антиоксидантів використовується метод інфрачервоної спектроскопії [11].

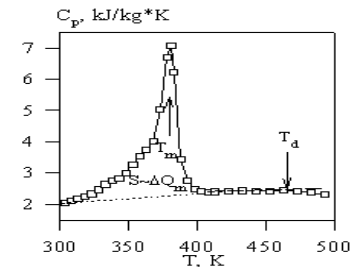


Рис.1 - Типовий вид термограми поліетилену у формі залежності теплоємності від температури

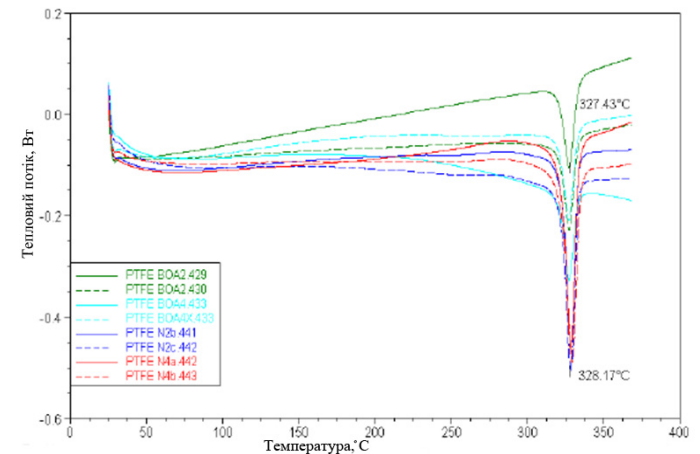


Рис.2 - Порівняльні криві ДСК для фторопластової ізоляції

Фур'є-перетворення інфрачервоного спектру в даний час є одним з найбільш широко застосовуваних методів ідентифікації полімерів. Випробування полягають у тому, що потік інфрачервоного випромінювання направляє на зразок, де він частково поглинається, а частково проходить крізь матеріал. Інфрачервоний спектр є таким же індивідуальним відображенням полімеру (див. рис.3,4), як і відбитки пальців. Результати аналізу відображаються в графічній формі на дисплеї. Оскільки ніякі дві індивідуальні структури не дають абсолютно ідентичні спектри, отриманий спектр порівнюється з відомими еталонами для раніше досліджуваних матеріалів, що дозволяє однозначно ідентифікувати аналізований полімер.

Метод інфрачервоної спектроскопії засновано на явищі поглинання хімічними речовинами інфрачервоного випромінювання з одночасним збудженням коливань молекул. Цей метод застосовується для оптично-прозорих матеріалів [12]. Матеріали сажонаповнених оболонок кабелів цим методом перевіряти не можна, так як вони непрозорі для інфрачервоних хвиль.

В інфрачервоній області довжин електромагнітних хвиль (від 0,8 до 50 мкм) розташована більшість коливальних і обертальних спектрів молекул. Поглинання ІЧ хвиль має селективний характер і відбувається на тих частотах, які збігаються з власними частотами коливань атомів в молекулах речовини і з частотами обертання молекул як цілого (а у випадку кристалічної речовини - з частотами коливань кристалічної решітки). В результаті інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах різко падає - утворюються смуги поглинання (рис. 3, 4, 5).

Інфрачервоне випромінювання представляє собою електромагнітну хвилю і характеризується довжиною хвилі λ , частотою ν і хвильовим числом $\bar{\kappa}$, які пов'язані наступною залежністю:

$$\bar{\kappa} = \frac{\nu}{\left(\frac{c}{n}\right)} = \frac{1}{\lambda}$$

де c - швидкість світла, а n - показник заломлення середовища.

В спектроскопії поглинання, окремим випадком якої є ІЧ-спектроскопія, відбувається поглинання молекулами фотонів певної енергії, яка пов'язана з частотою електромагнітної хвилі через постійну Планка h :

$$E_p = h \cdot \nu.$$

Швидка інфрачервона спектроскопія в ближній області спектру - в діапазоні довжин хвиль від 800 до 200 cm^{-1} - стала особливо популярною останнім часом. Макромолекули поглинають радіацію різним чином, що в підсумку дає унікальний спектр. Це дозволяє ідентифікувати досліджуваний полімер та визначати ступінь зшивки.

Для поліетилену зазвичай визначають ступінь окислення поліетиле-ну по смугі 1720 cm^{-1} , яка відповідає концентрації карбонільних груп [13].

Із зростанням поглиненої дози оптична густина поліетилену зростає (рис.3).

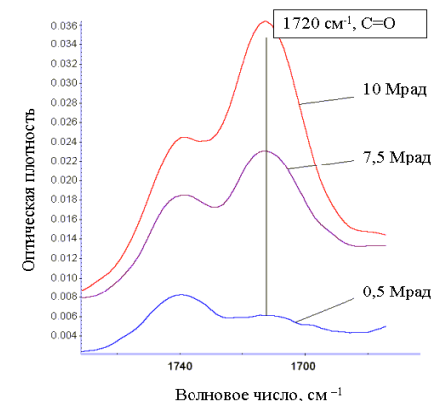


Рис.3 - Зростання оптичної густини смуги 1720 cm^{-1} в опроміненому поліетилені зі збільшенням поглиненої дози

На рисунках 4, 5 представлено інфрачервоні спектри політетрафторетилену та полівініліденфториду відповідно.

Технологія вимірювання спектру в ближній інфрачервоній області являє собою недорогий високошвидкісний метод, який став альтернативним методом Фур'є - інфрачервоної спектроскопії.

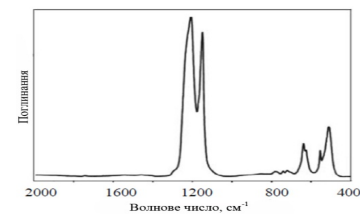


Рис.4 - ІЧ спектр поглинання промислового політетрафторетилену

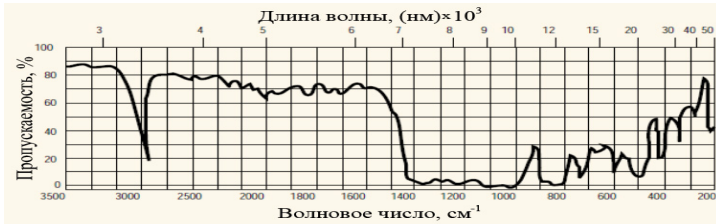


Рис. 5 - ІЧ спектр поглинання плівки полівініліденфториду

Висновки.

Таким чином, повний і надійний аналіз ступеню зшивки полімерних матеріалів - складна і комплексна задача, що потребує тривалого часу і заснована на використанні сучасного та дорого обладнання з реалізацією відповідної програмної обробки результатів вимірювань.

1. Термогравіметричний метод аналізу ступеню зшивки поліолефінової поліетиленової ізоляції та полівініліденфторидної захисної оболонки не може бути ефективним для визначення ступеню зшивки. Причина полягає в тому, що маса матеріалів мало змінюється в процесі радіаційної зшивки.

2. Метод диференційної скануючої калориметрії може бути застосованим для визначення ступеню зшивки як поліетилену, так і фторопласту -2М. Аналіз отриманої температурної залежності теплоємності дозволяє оцінити параметри релаксаційних та фазових переходів, характерних для прояву молекулярної (сегментальної) рухливості в аморфній та кристалічній фазах відповідно. Виникнення структурних змін в полімерній матриці, які пов'язані з впливом радіаційного опромінення, проявляються в зміщенні температурних положень релаксаційних та фазових переходів.

3. Ефективним методом визначення ступеню радіаційної зшивки поліетилену та полівініліденфториду є швидка інфрачервона спектроскопія. Особливістю радіаційного модифікування структури застосованих полімерів є те, що відсутні низькомолекулярні речовини зшивки, які притаманні для хімічної зшивки. Так, наявність ацетофенону призводить до поглинання ІЧ-променів в області 1720 cm^{-1} . Ця смуга відповідає також концентрації карбонільних груп, вміст яких визначає ступінь зшивки.

Список літератури: 1. Щербина С.А. Особенности радиационного модифицирования фторсодержащих полимеров // Вестник НТУ «ХПИ». Энергетика: надежность и эффективность. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. – Вып.43, – С.35 – 40. 2. Щербина С.А. Обос-

нование коэффициента радиационного облучения защитной оболочки на основе фторопласта -2М по результатам механических испытаний// Вестник НТУ «ХПИ». Энергетика: надежность и эффективность. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2013. – Вып.59, – С.181 – 187. 3. Беспрозванных А.В. Радиационная стойкость кабелей общепромышленного назначения / А.В.Беспрозванных, Б.Г. Набока, Е.В. Морозова // Электротехника и электромеханика. – Харьков. – 2006. – № 3. – с. 82 – 86. 4. Финкель Э.Э. Кабели и провода для энергетических установок/ Э.Э. Финкель. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 136с. 5. Пешков И.Б.Технология производства кабелей и проводов с применением пластмасс и резин / И.Б.Пешков. – М.: Машиностроение, 2011. – 367с. 6. Щербина С.А. Визначення ступеню зшивки захисної оболонки авіаційних проводів. – Тези доповідей ХХІІ міжнародної науково-практичної конференції. – НТУ «ХПИ». – Х., ч.ІІ, С.267. 7. Дикерман Д.Н. Провода и кабели с фторопластовой изоляцией / Д.Н.Дикерман, В.С.Кунегин. – М.: Энергоиздат/ – 1982. – 145 с. 8. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа //Учебное пособие. – СПб. – 1999. – с.40. 9. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. – Л.: Химия. – 1990. – 256 с. 10. R. Omar, L. Mireles, E. Eugene Shin, C. Bowman, L. Vasudevan. Mixed Neutron and Gamma-Ray Testing of Stirling-Alternator Candidate Organic Materials // Joint Propulsion Conference & Exhibit 25 – Nashville. – 2010, – 11 p. 11. Дж. Бранд. Г. Эджинтон. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – с. 34 – 50. 12. M.R Cleland. High Power Electron Accelerators for Industrial Radiation Processing. of Polymers // Hanser Publishers, Munich and Oxford University Press. – New York. – 1992 – 23 p. 13. Мониторинг технического состояния и оценка остаточного срока службы силовых кабелей среднего и низкого напряжения с полиэтиленовой изоляцией. – М.: РОСЭНЕРГОАТОМ. – 2000. – 24 с.

Bibliography (transliterated): 1. Shherbina S.A. Osobennosti radiacionnogo modifitsirovaniya ftorsoderzhashhih polimerov. Vestnik NTU «HPI». Jenergetika: nadezhnost' i jeffektivnost'. No.43. 2012. 35 – 40. Print 2. Shherbina S.A. Obosnovanie koefitsienta radiacionnogo oblucheniya zashhitnoj obolochki na osnove ftoroplasta -2M po rezul'tatam mehanicheskikh ispytaniy Vestnik NTU «HPI». Jenergetika: nadezhnost' i jeffektivnost'. No.59. 2013. 181 – 187. Print. 3. Besprozvannyh A.V. B.G. Naboka E.V. Morozova Radiacionnaja stojkost' kabelej obshhepromyshlennogo naznachenija Jelektrotehnika i jelektromehaniika. No 3. 2006. 82 – 86. Print 4. Finkel' Je.Je. Kabeli i provoda dlja jenergeticheskikh ustanovok. Moscow Jenergoatomizdat, 1983. 5. Peshkov I.B. Tehnologija proizvodstva kabelej i provodov s primeneniem plastmass i rezin Moscow: Mashinostroenie, 2011. 7. Dikerman D.N. V.S.Kunegin Provoda i kabeli s ftoroplastovoj izoljaciej,. Moscow: Jenergoizdat 1982. 8. Al'mjashev V.I., Gusarov V.V. Termicheskie metody analiza SPb. – 1999. 9. Bershtejn V.A., Egorov V.M. Diferencial'naja skanirujushhaja kalorimetrija v fiziko-himii polimerov. – Leningrad: Himija. – 1990. 10. R. Omar, L. Mireles, E. Eugene Shin, S. Bowman, L. Vasudevan. Mixed Neutron and Gamma-Ray Testing of Stirling-Alternator Candidate Organic Materials // Joint Propulsion Conference & Exhibit 25 – Nashville. – 2010, – 11 p. 11. Dzh. Brand. G. Jeglinton. Primenenie spektroskopii v organicheskoy himii. Moscow: Mir, 1967. 13. Monitoring tehničeskogo sostojanija i ocenka ostatochnogo sroka sluzhby silovyh kabelej srednego i nizkogo naprjazhenija s polijetilenoj izoljaciej. – Moscow: ROSJENERGOATOM. 2000.

Надійшла (received) 21.11.2014