

# Увеличение механической прочности и твердости полимерных материалов, радиационно-сшиваемых рентгеновским излучением электрического газового разряда

## An increase of the mechanical strength and hardness of polymeric materials radiation-crosslinked by X-ray radiation from a gaseous electric discharge

Г.К. НОВИКОВ<sup>1</sup>, В.В. ФЕДЧИШИН<sup>1</sup>, А.И. СМИРНОВ<sup>2</sup>  
G.K. NOVIKOV<sup>1</sup>, V.V. FEDCHISHIN<sup>1</sup>, A.I. SMIRNOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет

Irkutsk National Research Technical University

<sup>2</sup> Иркутский государственный университет

Irkutsk State University

otep100@mail.ru

Статья посвящена проблеме исследования механических и электрофизических свойств полимерных материалов, радиационно-сшиваемых рентгеновским излучением электрического газового разряда (ЭГР). Влияние технологии радиационного сшивания на механическую прочность и твердость полимеров показано на примере образцов различной толщины (от 0,08 мм до 10 мм) полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), изготовленных с использованием технологий радиационного сшивания рентгеновским излучением электрического газового барьерного разряда (ЭГБР), предложенной в [1]. Рассмотрены экспериментальные данные, полученные на образцах низкомолекулярного ПЭНП-107-02К и высокомолекулярного ПЭВП-271-82К, изготовленных в виде разрывных лопаток, вырубленных в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-2-1 из ПЭ пластин. Для исследования электрофизических свойств и глубины полупоглощения рентгеновского излучения ЭГР использовались образцы в виде ПЭНП, ПЭВП дисков разной толщины.

Проведена оценка глубины проникновения рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП-107-02К и ПЭВП-271-82К.

Выполнены сравнительные исследования изменений электрофизических свойств, механической прочности и твердости кабельного ПЭНП под действием рентгеновского излучения ЭГР и под влиянием электронного пучка.

Показано, что механическая прочность и твердость ПЭНП, ПЭВП при использовании технологии радиационного сшивания рентгеновским излучением ЭГР может быть увеличена не менее чем на 30% и 60%.

*Ключевые слова:* электрически активные центры захвата носителей заряда, центры рекомбинации, ловушки, рентгеновское излучение, глубина поглощения, неполярные полимеры, электрический газовый разряд, термостимулированные токи ТСД, электреты, электропроводность, механическая прочность и твердость, полиэтилен низкой и высокой плотности, радиационная сшивка

The problem of investigation of mechanical and electrophysical properties of polymeric materials crosslinked by X-ray radiation from a gaseous electric discharge is considered. The effect of radiation crosslinking on the mechanical strength and hardness of polymers is presented by the example of samples of various thicknesses (from 0.08 mm to 10 mm) of LDPE and HDPE made using crosslinking technology by X-ray radiation from a barrier gaseous electric discharge proposed in [1]. Experimental data obtained on samples of low molecular weight LDPE-107-02K and high molecular weight HDPE-271-82K made in the form of dumbbell, cut in accordance with GOST IEC 60811-2-1 from PE plates, are considered. To study the electrophysical properties and the depth of semi-absorption of X-ray radiation from gaseous electric discharge, LDPE and HDPE samples in the form of disks of different thicknesses were used.

The depth of penetration of X-ray radiation from a gaseous discharge into LDPE-107-02K and HDPE-271-82K was estimated.

Comparative studies of changes in the electrophysical properties of mechanical strength and hardness of cable LDPE under the influence of X-ray radiation from gaseous discharge and under the influence of an electron beam are carried out.

It is shown that the mechanical strength and hardness of LDPE and HDPE can be increased by at least 30% and 60% respectively via radiation crosslinking by X-ray from a gaseous discharge.

*Keywords:* electrically active carrier capture centers, recombination centers, traps, X-rays, absorption depth, non-polar polymers, electrical gas discharge, thermally stimulated TSD currents, electrets, electrical conductivity, mechanical strength and hardness, low density polyethylene, radiation cross-linking

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-7-9

### Введение

Увеличение механической прочности кабельного полиэтилена низкой плотности ПЭНП за счет эффекта его химической или радиационной сшивки является основным направлением улучшения термомеханических характеристик силовых кабелей с полиэтиленовой изоляцией. Определенные перспективы увеличения механической прочности кабельного ПЭНП представляет его радиационная сшивка, позволяющая наиболее широко использовать полимерное сырье, производимое на химических предприятиях РФ, и снижающая зависимость производителей кабельной продукции в РФ от поставок импортного сырья.

Сшитый кабельный полиэтилен СПЭ низкой плотности в настоящее время является основным компонентом изоляции силовых кабелей. Существующие способы получения СПЭ (химический и радиационный) имеют свои достоинства и недостатки, обусловленные технологией процесса сшивания ПЭНП.

К достоинствам химической (пероксидной, озонидной и силановой) сшивки относят независимость сшивки от толщины кабельной изоляции, а к недостаткам – то, что в настоящее время привитый сшивающийся ПЭ гранулят с импортными ингредиентами вулканизирующей группы имеет более высокую стоимость по сравнению с отечественным ПЭ и поступает в РФ в ограниченном количестве [1].

Впервые процесс радиационной сшивки ПЭНП кабельной изоляции с помощью электронных пучков был разработан во ВНИИКП РФ и получил практическое применение на кабельном заводе в г. Подольске [2].

К достоинствам способа радиационной сшивки следует отнести возможность его осуществления с использованием отечественного полимерного сырья, а к недостаткам – зависимость сшивки от толщины кабельной изоляции и высокую степень радиационной опасности электроннолучевого технологического процесса для обслуживающего персонала.

В работах [3–8] показано, что рентгеновское излучение ЭГР вызывает в полимерных кабельных диэлектриках обратимые и необратимые изменения электрофизических и механических свойств, аналогичные вызванным действием электронного пучка (обратимая радиационная электропроводность, обратимые радиационные изменения электретной поляризации, спектров токов термостимулированной деполаризации ТСД, механический радиационный эффект памяти формы, адгезионный поверхностный эффект склеивания и т.д.).

До настоящего времени оставался неизученным важнейший вопрос о влиянии радиационной сшивки рентгеновским излучением ЭГР на механическую прочность ПЭНП кабельной изоляции. С учетом всего вышесказанного в Иркутском национальном исследовательском техническом университете ИРНИТУ и ОАО Иркутсккабель были проведены исследования по изучению изменений механических свойств кабельной изоляции ПЭНП, модифицированного рентгеновским излучением ЭГР.

Образцы ПЭНП, ПЭВП толщиной 80 мкм, 1,2 мм, 5 мм и 15 мм облучались в реакторе, принципиальная схема которого приведена в [1]. При определении глубины  $\delta_{1/2}$  использовался сцинтилляционный дозиметр ДРГЗ-04 и тонкопленочные электретные дозиметры [3, 4]. Облучение электронами производилось на ускорителе электронов РТЭ-1 (энергия электронного пучка 900 кэВ). Методика определения глубины полупоглощения  $\delta_{1/2}$  рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП с использованием пленочных электретных дозиметров приведена в [1].

Результаты определения  $\delta_{1/2}$  для образцов ПЭНП разной толщины, облученных рентгеновским излучением ЭГР различной жесткости, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что глубина полупоглощения рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП  $\delta_{1/2}$  существенным образом зависит от жесткости излучения и от длины волны рентгеновского излучения ЭГР ( $\lambda = 1-10$  нм).

Глубина  $\delta_{1/2}$  определяется напряжением питания реактора ЭГР и может составлять в ПЭНП величину более 10 мм.

Согласно существующим ГОСТ на кабельную продукцию [1, 4] толщина СПЭ изоляции токопроводящих жил (ТПЖ) силовых кабелей среднего и высокого напряжения обычно не превышает 12 мм. С учетом этого, следует важный для практики вывод о том, что рентгеновское излучение ЭГР (при определенных режимах генерации) способно производить модификацию радиационного сшивания полимеров на всю толщину изоляции ТПЖ кабелей среднего и высокого напряжения.

Электретная поляриметрия, метод измерения спектров токов термостимулированной деполаризации (ТСД) и метод измерения температурной зависимости электропроводности  $\ln \gamma = f(1/T)$  могут быть использованы для контроля радиационной модификации электрофизических свойств полимерных кабельных диэлектриков [1].

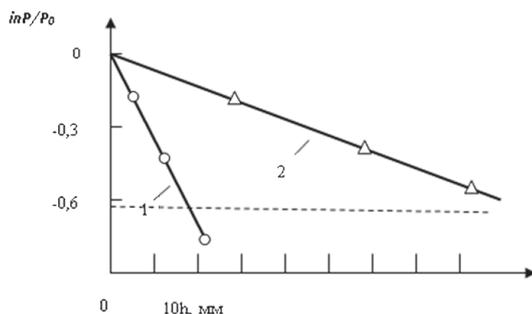


Рис. 1. Определение глубины полупоглощения рентгеновского излучения ЭГР в ПЭНП при разных режимах облучения: 1 –  $U_{ЭГР} = 6$  кВ; 2 –  $U_{ЭГР} = 50$  кВ.

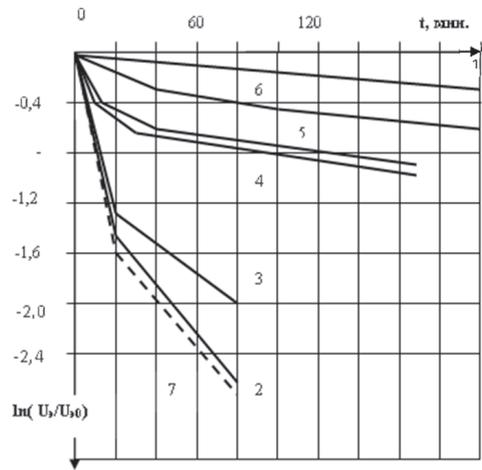


Рис. 2. Зависимости  $\ln(U_3/U_{30}) = f(t)$  для необлученного – 1, облученного ( $D = 30$  кРад) рентгеновским излучением ЭГР – (2–6) и электронами – (7) ПЭНП разной толщины: 1 – необлученный ПЭНП ( $h = 80$  мкм); 2 –  $h = 80$  мкм; 3 –  $h = 2,4$  мм; 4 –  $h = 5$  мм; 5 –  $h = 12,5$  мм; 6 –  $h = 17,5$  мм.

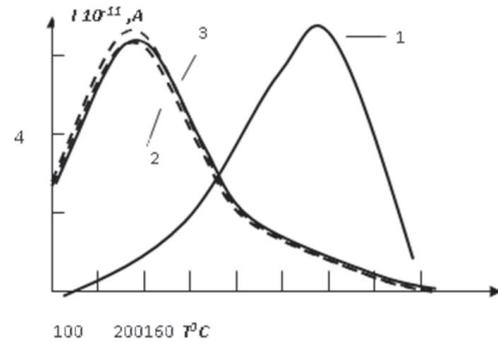


Рис. 3. Сопоставление спектров токов ТСД необлученной пленки ПЭНП – 1, ПЭНП, облученной электронами – 2 и рентгеновским излучением ЭГР – 3.

Ионизирующие излучения (электронный пучок и рентгеновское излучение ЭГР) могут вызывать существенные ускорения процессов релаксации электретной поляризации –  $\ln U_3 = f(t)$ , сдвигают пики спектров токов ТСД в область более низких температур, вызывают значительное увеличение объемной электропроводности  $\gamma$  кабельного ПЭНП [1].

На рис. 2–4 представлены экспериментальные результаты исследования изменений электрофизических свойств облученного и необлученного ПЭНП (завод полимеров НК Роснефть г. Ангарск) методами электретной поляриметрии, ТСД спектроскопии, и исследования температурных зависимостей электропроводности.

Из результатов экспериментов следует, что все радиационные изменения электрофизических свойств ПЭНП обусловлены радиационным увеличением концентрации электронов и дырок в полимере  $N_{e,p}$  за счет разрыва химических связей с атомами водорода полимерной цепи.

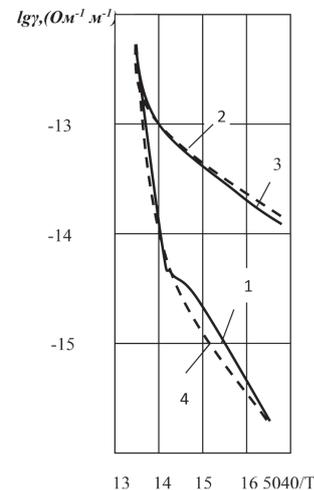


Рис. 4. Сопоставление зависимостей  $\lg \gamma = f(1/T)$  необлученной пленки ПЭНП – 1, пленки ПЭНП, облученной электронами – 2 и рентгеновским излучением ЭГР ( $D = 30$  кРад) – 3 и прогретой 1 час при  $T = 60^\circ\text{C}$  – 4.

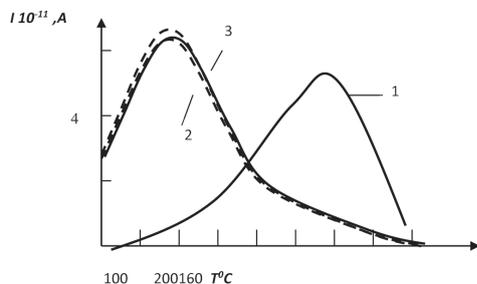


Рис. 5. Сопоставление спектров токов ТСД пленки ПЭНП, облученной излучением ЭГР ( $D = 30$  кРад) и прогретой 1 час при  $T = 60^\circ\text{C}$  – 1 и пленки ПЭНП, облученной электронами – 2 и рентгеновским излучением ЭГР – 3.

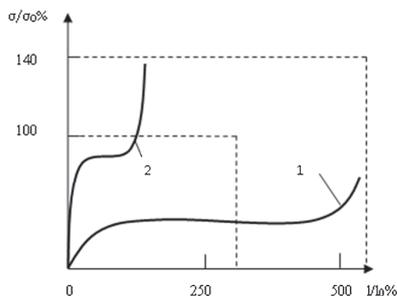


Рис. 6. Зависимость  $\sigma/\sigma_0 = f(I/I_0)$  для ПЭВП (завод полимеров НК Роснефть г. Ангарск). 1 – необлученный образец; 2 – образец, сшитый рентгеновским излучением ЭГР.

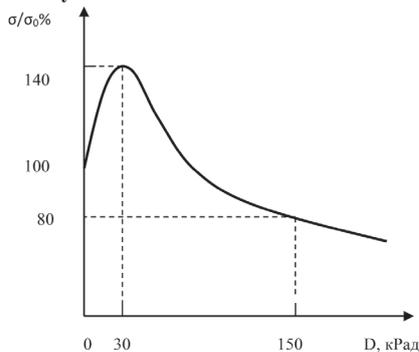


Рис. 7. Зависимость  $\sigma/\sigma_0 = f(D)$  для ПЭНП (завод полимеров НК Роснефть г. Ангарск), сшитого рентгеновским излучением ЭГР.

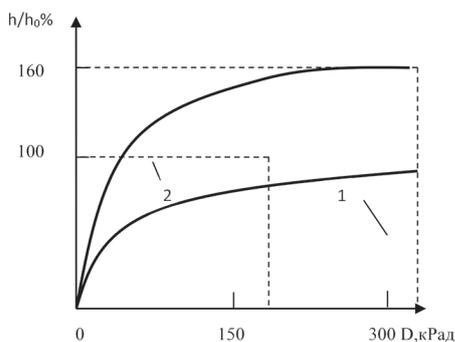


Рис. 8. Зависимость  $h/h_0 = f(D)$  (твердость  $h$ , измеренная методом Шора) для ПЭНП (107-02К) – (1) и ПЭВП (271-82К) – (2) –  $h_0$ ; сшитого рентгеновским излучением ЭГР –  $h$ .

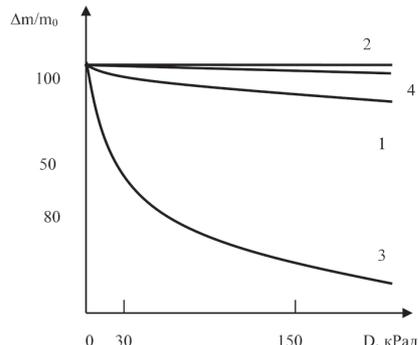


Рис. 9. Зависимость  $\Delta m/m_0 = f(D)$  для гель-фракции ПЭНП (107-02К), ПЭВП (271-82К), сшитого рентгеновским излучением ЭГР – (1, 2) и несшитого – (3, 4).

В [1, 4] показано, что радиационные изменения электрофизических свойств в ПЭНП в большинстве случаев являются обратимыми. С течением времени после облучения разорванные излучением химические связи в ПЭНП постепенно восстанавливаются (рис. 4, 5), что, в свою очередь, вызывает обратимое уменьшение концентрации носителей заряда в полимере  $N_{e,p}$ . Обратимое уменьшение концентрации  $N_{e,p}$  сопровождается уменьшением электропроводности  $\gamma$ , восстановлением исходного вида зависимостей  $\ln U_3 = f(t)$  и формы спектров токов ТСД. В [1, 7–10] показано, что этот процесс восстановления электрофизических свойств облученного полиэтилена с течением времени значительно ускоряется за счет его нагревания.

В работе проанализированы результаты сравнительных исследований механической прочности электрической изоляции ППЖ для кабелей среднего напряжения на основе сшитого полиэтилена низкой плотности, изготовленных с использованием технологий радиационного сшивания рентгеновским излучением электрического газового разряда ЭГР. Рассмотрены экспериментальные данные, полученные на образцах в виде разрывных лопаток, вырубленных в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-2-1 из ПЭ пластин и пленок, а также на полномасштабных образцах кабелей.

Результаты исследования механической прочности ПЭНП изоляции, сшитой в разных режимах облучения рентгеновским излучением ЭГР, представлены на рис. 6, 7.

Из рис. 6–9 следует, что рентгеновское излучение ЭГР, при определенных режимах облучения, вызывает увеличение выхода гель-фракции, увеличение механической прочности и твердости радиационно-сшиваемых полимерных материалов.

*Заключение*

Таким образом, в статье экспериментально показано, что рентгеновское излучение ЭГР имеет высокую проникающую способность в ПЭНП, ПЭВП, позволяющую производить модификацию радиационного сшивания в слоях изоляции силовых кабелей среднего и высокого напряжения. Впервые также показано, что радиационное сшивание ПЭНП и ПЭВП при определенных режимах облучения рентгеновским излучением ЭГР позволяет увеличить выход гель-фракции, механическую прочность и твердость радиационно-сшиваемых полимеров приблизительно на 40–60%.

*Литература*

- Новиков Г.К., Потапов В.В., Суслов К.В., Федчишин В.В. Основы электротехнологии (электросинтез озона, плазменная модификация полимерных кабельных диэлектриков): учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. – 208 с.
- Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией/ Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. Москва: Энергия, 1975, 193 с.
- Новиков Г.К. Плазмофизические электротехнологии модификации полиолефиновой кабельной изоляции: монография / Г.К.Новиков; Иркутский гос.техн.ун-т. – Изд-во ИрГТУ, 2007. – 104 с.
- Новиков Г.К., Потапов В.В., Суслов К.В., Федчишин В.В. Электротехнологическое и конструкционное материаловедение. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. – 336 с.
- Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электрически активные центры захвата носителей заряда в неполярных и полярных полимерных диэлектриках. ж. Электричество. – 2016. – №11. – С.51–54.
- Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электрически активные центры захвата носителей заряда в диоксиде кремния  $\text{SiO}_2$  и слюде. ж. Электричество. – 2017. – №5. – С.57–61.
- Новиков Г.К., Смирнов А.И., Жданов А.С. Способ получения сшивного кабельного полиэтилена. Патент РФ № 2250912, БИ № 12. – 27.04.2005.
- Новиков Г.К., Смирнов А.И. Устройство для сшивания кабельной изоляции. Патент РФ № 2322716, БИ № 11. – 20.04.2008.
- Новиков Г.К., Федчишин В.В., Суслов К.В., Смирнов А.И., Потапов В.В., Новиков В.В., Пушко О.Е. Способ радиационной сшивки полимерной изоляции электрических кабелей и проводов и устройство для его осуществления // Патент РФ 2662532, Опубл. 26.07.2018 Бюл. №21.
- Новиков Г.К., Потапов В.В., Суслов К.В., Федчишин В.В., Шушпанов И.Н. Современная электротехнология: плазменная модификация полимерных кабельных диэлектриков, электросинтез озона б. Монография. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 180 с.