

Optimalizace měřicích podmínek simultánní termické analýzy a jejich vliv na rozklad XLPE

Jaroslav Lejsek
Katedra technologií a měření
Západočeská univerzita v Plzni
lejsek@ket.zcu.cz

Optimizing of Measuring Conditions of Simultaneous Thermal Analysis and Their Influence on the XLPE Decomposition

Abstract – This article focuses on the optimizing of measuring conditions of simultaneous thermal analysis during decomposition of cross-linked polyethylene (XLPE). Sample weight, heating rate and type of purge gas were considered and optimized within carried out experiments. Achieved results of testing were evaluated and discussed based on scientific literature.

Keywords – Thermal Analysis, Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetric Analysis, Decomposition, XLPE.

I. ÚVOD

Sít'ovaný polyetylen (XLPE) je jedním z celosvětově nejpoužívanějších průmyslových plastů s praktickým využitím v mnoha oborech lidské činnosti. Jeho výjimečné fyzikálně-chemické vlastnosti jej předurčují, mimo jiné, pro využití v elektrotechnickém průmyslu a to například při výrobě a zpracování polymerních směsí pro kabelové izolace. S ohledem na rozsáhlé průmyslové využití XLPE je nutné neustále hledat pokročilé nástroje pro diagnostiku jeho vlastností. Jedním z parametrů určujících výběr izolačního materiálu pro danou aplikaci, je i chování izolantu při teplotním namáhání. Pohled do struktury teplotně namáhaného materiálu nám umožňují termické analýzy, pomocí nichž můžeme sledovat některé základní parametry XLPE, mezi které patří např. termo-oxidační stabilita, váhová stabilita či entalpie tání.

Termické analýzy tvoří poměrně různorodou skupinu experimentálních metod, jejichž společným znakem je analýza složení a vlastností studovaného materiálového systému při jeho řízeném tepelném zatížení. Termické analýzy zahrnují celou řadu diagnostických metod založených na různých principech měření, ať už se jedná o sledování mechanických vlastností (termomechanická analýza, dynamická analýza, dilatometrie), hmotnosti (termogravimetrie) či měření energie (diferenční skenovací kalorimetrie, diferenční termická analýza).

Novým trendem je rychlejší a efektivnější měření pomocí simultánních termických analýz (STA), které umožňují kombinovat dvě termické analýzy. Hlavní výhodou je možnost měřit vzorek za stejných experimentálních podmínek a následně vyhodnocovat výsledky ze dvou principiálně odlišných měření. V tomto článku bude prakticky využita STA v podobě kombinace termogravimetrie (TG) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Díky kombinaci těchto metod můžeme pozorovat mnoho zajímavých reakcí, které v analyzovaném materiálu probíhají v průběhu zvyšování teploty.

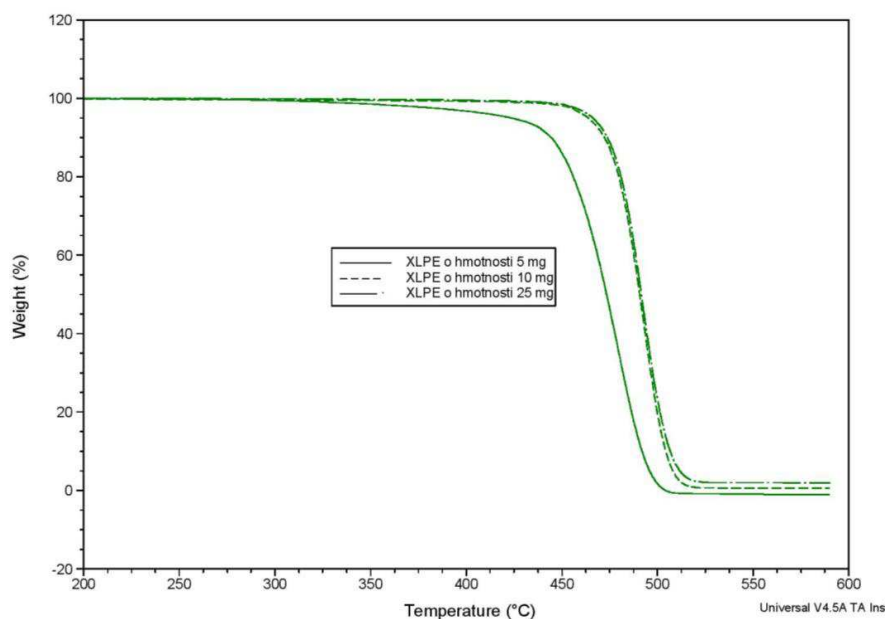
II. SIMULTÁNNÍ TG-DSC ANALÝZA

Díky kombinaci TG a DSC je možné sledovat hmotnostní úbytek a vyzářený nebo pohlcený tepelný tok v měřeném vzorku, který je řízeně ohříván či ochlazován. Z výsledného termogramu lze vypočítat, že při dosažení určité teploty nastávají v daném materiálu různé chemické procesy, a to buď endotermní či exotermní reakce. Přesným popisem těchto reakcí lze určit vazby v materiálech i energie, které ovlivňují chování materiálu při různých teplotách.

TG-DSC termogramy jsou ovlivňovány i podmínkami, při kterých k měření dochází. Hlavními faktory ovlivňující výsledky měření jsou [1,2]:

- atmosféra v peci,
- velikost navážky,
- rychlost ohřevu.

Jako příklad měřicích podmínek ovlivňujících výsledky měření si můžeme uvést změnu velikosti navážky. Při zvolení různých velikostí navážky může dojít k různým výsledkům analyzované reakce. V případě, že je zvolena příliš velká hmotnost navážky, nedochází k celkovému prohřátí materiálu a dochází k degradaci pouze na povrchu testovaného vzorku. Dochází také k ovlivnění počáteční teploty rozkladu a k jejímu posunutí o několik stupňů celsia (viz obr. 1) [3].



Obrázek 1. Vliv hmotnosti vzorku na průběh rozkladu XLPE

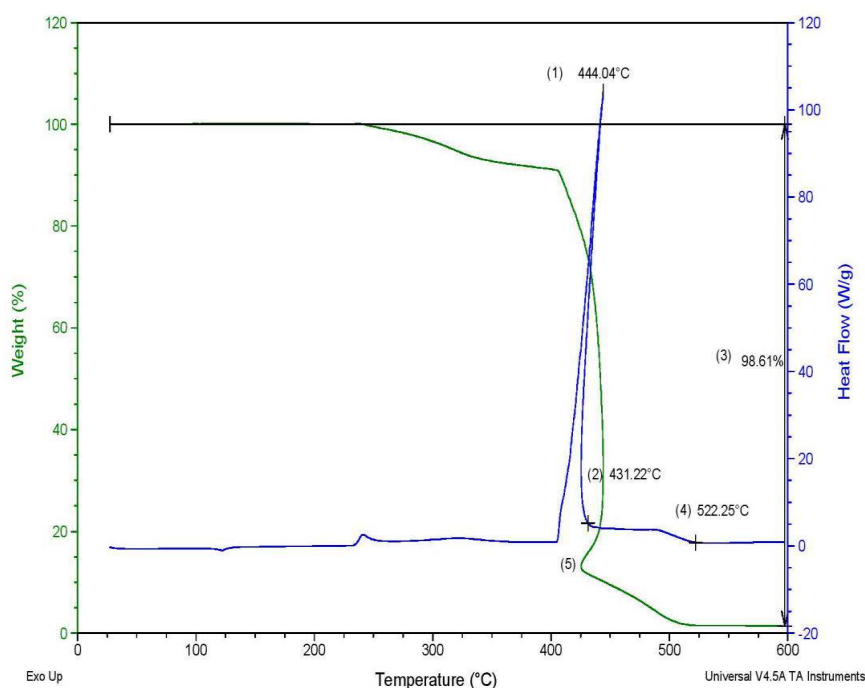
III. LABORATORNÍ EXPERIMENT

Všechna měření, která se uskutečnila za účelem optimalizace měřicího procesu, proběhla na přístroji SDT Q-600 (TA Instruments). Tato aparatura obsahuje uzavřenou pícku, kde je možno měnit typ proplachového plynu. Dále jsou zde nainstalovány dvě termováhy, pomocí kterých se měří hmotnostní úbytek a tepelný tok. Do platinového kelímku byl vložen vzorek, následně byl nastaven typ proplachového plynu a teplotní program. Všechna měření probíhala do teploty 600 °C. V rámci optimalizace bylo zvoleno několik velikostí navážky a různé teplotní programy (viz tab. 1).

TABULKA I. ZVOLENÉ PARAMETRY MĚŘENÍ

Typ atmosféry	Velikost navážky [mg]	Rychlost ohřevu [°C /min]
Vzduch	5, 10, 25	5, 10, 20
Dusík	5, 10, 25	5, 10, 20

Výsledkem špatně zvolených měřicích podmínek byl ve valné většině experimentů deformovaný termogram. Příčinou deformace může být např. náhlé a prudké vzplanutí síťovaného polyetylenu z důvodu přítomnosti oxidační atmosféry a tudíž neočekávaný nárůst teploty uvnitř pícky. Na prudké zvýšení teploty reagují teplotní senzory a pícka, jejíž regulační obvody sledují nastavený teplotní program, přestává v tomto okamžiku náhle topit. Na termogramu (obr. 2) v bodě 5 tak můžeme pozorovat úbytek hmotnosti a zároveň snižující se teplotu v píce, která by ale měla v tomto okamžiku vzorek ohřívat předem nastavenou rychlostí ohřevu. To je pro správný popis chování materiálu nepřijatelné. Z následné analýzy bylo zjištěno, že vzorek ztratil 98,61 % své původní hmotnosti. Obrázek 2 ukazuje výsledek pouze jedné provedené analýzy s cílem ukázat, jak je důležité optimalizovat měřicí podmínky při STA. V rámci výše popsaného experimentu bylo provedeno celkem 18 měření, jejichž podrobné vyhodnocení by bylo nad rozsah tohoto příspěvku. Nicméně, podrobné výsledky jsou shrnuty a publikovány v [4].



Obrázek II. Tepelný rozklad 5 mg XLPE při teplotním růstu 5 °C /min

IV. ZÁVĚR

Při optimalizaci měření v dusíkové atmosféře (zde nepublikováno), bylo dosaženo výrazně lepších výsledků, tj. menšího počtu deformovaných termogramů, než za použití vzduchové atmosféry. Je to z důvodu výrazného potlačení exotermních dějů inertní dusíkovou atmosférou. Ovšem, je nutné si uvědomit, že jen velmi málo kabelových izolací používaných v praxi bude provozováno v dusíkové atmosféře. To je také důvodem pro nutnost optimalizace měřicích podmínek také pro vzduchovou atmosféru.

Po vyhodnocení všech provedených experimentů byla jako nejlepší kombinace měřicích podmínek vyhodnocena navážka 25 mg a rychlost ohřevu 20 °C za minutu. Tento výsledek platil pro oba použité proplachové plyny. Výše popsaná optimalizační měření patří ke každodenní praxi při měření pomocí termických analýz a to zejména v těch případech, kdy je nutné analyzovat nový, doposud netestovaný, materiál.

PODĚKOVÁNÍ

Tento článek vznikl za podpory interního projektu na podporu studentských vědeckých konferencí SVK-2017-008 a projektu SGS-2015-002: „Moderní metody řešení, návrh a aplikace elektronických a komunikačních systémů“.

LITERATURA

- [1] HATAKEYMA, T., QUIN, F.X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2nd edition. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1999. 189 s.
- [2] WENDLANDT, Wesley William. *Thermal methods of analysis*. Wiley-Interscience. New York, 1974.
- [3] DUVAL, C. *Inorganic thermogravimetric analysis*. [s.l.]: Elsevier Publishing Company, 1963, 368 s.
- [4] LEJSEK, J., *Termické analýzy – optimalizace měřicích podmínek*. Plzeň, 2017. 63s. Diplomová práce. ZČU v Plzni. Fakulta elektrotechnická.