

Sieciowanie radiacyjne w przemyśle kablowym

Grażyna Przybytniak*
Andrzej Nowicki*

Napromieniowanie przewodów i kabli wiązką elektronów znajduje obecnie coraz szersze zastosowanie, gdyż obróbka radiacyjna w znacznym stopniu poprawia mechaniczne i fizykochemiczne właściwości izolacji. Technologia radiacyjna jest wykorzystywana w przemyśle kablowym w celu poprawy odporności na ścieranie, zarysowanie i pękanie, zwiększenia odporności chemicznej na rozpuszczalniki i oleje, wzrostu udarność, zmniejszenia palności oraz poprawy właściwości elektrycznych izolacji. Jest to również metoda, która może być stosowana w celu zahamowania migracji plastyfikatorów i zwiększenia trwałości materiału zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach. Istotne znaczenie ma fakt, że wraz z poprawą jakości izolacji można zredukować jej grubość. Niestety, w Polsce brak jest w tej branży producentów, którzy stosują radiacyjne sieciowanie tworzyw sztucznych.

Zasadnicze aspekty technologii radiacyjnego sieciowania kabli wiążą się z następującymi zagadnieniami: dobór surowca na izolację/osłony, dystrybucja dawki absorpcyjnej w cienkich warstwach w kontekście zasięgu wiązki wysokoenergetycznych elektronów, homogeniczność procesu sieciowania i dozymetria, termiczne efekty indukowane promieniowaniem jonizującym w izolacji i żyłach wykonanych z miedzi albo aluminium, zjawiska międzypowierzchniowe itp. Technologia radiacyjna wykorzystywana jest głównie do modyfikacji tworzyw wytwarzanych na podstawie polietylenu i octanu winylu. Sieciowane są również niektóre elastomery stosowane w charakterze izolacji (EPDM – terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy) albo osłon (Hypalon – chlorosulfonowany polietylen). Dla wybranych rodzajów EPDM, w celu osiągnięcia usieciowania bliskiego 80%, dawka absorpcyjna mieści się w przedziale 100-150 kGy.

Słowa kluczowe: sieciowanie radiacyjne, elastomery, przemysł kablowy

Radiation cross-linking in cable industry

Scanned electron beam treatment of wires and cables is increasing world-wide gradually as the radiation processing significantly improves mechanical and physicochemical properties of the products. Irradiation can be used commercially in order to increase abrasion and scratch resistance, stress cracking resistance, solvent and oil resistance, impact strength, flame and melt resistance and to improve electrical insulating properties. The radiation treatment might also inhibit migration of plasticizers, and increase durability at both low and high temperatures. Additionally, insulation thickness might be reduced while the quantity of wire continues to increase. Unfortunately, in Poland there are no manufacturers that successfully introduced radiation cross-linking of plastics in this branch of industry.

Some essential aspects of radiation processing of wires ought to be considered: selection of the materials for insulation, dose distribution in thin layer versus electron beam penetration, homogeneity of cross-linking and dosimetry, thermal effects in insulations and in copper/aluminum wire core, interfacial phenomena, etc. Radiation technology is applied predominantly for modification of plastics based on polyethylene and vinyl acetate. Some elastomers used either as insulation (EPDM – ethylene propylene diene monomer rubber) or as jacket material (Hypalon – chlorosulfonated polyethylene rubber) are also cross-linked. The dose required is in the range of 100-150 kGy for upwards of 80% cross-linking for some EPDM formulations.

Key words: radiation cross-linking, elastomers, cable industry

* Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

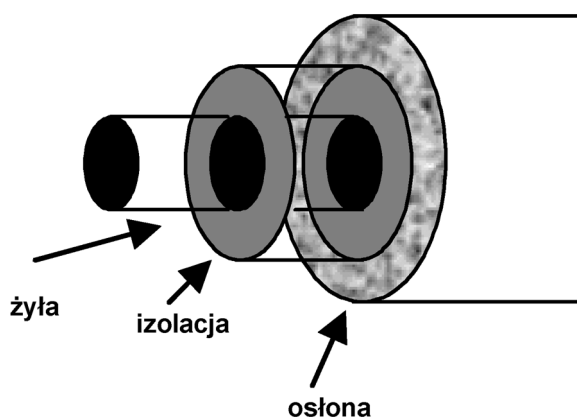
1. Wstęp

Przez prawie 100 lat w charakterze izolacji w przewodach elektrycznych stosowane były usieciowane

kauczuki naturalne. Obecnie powłoki i izolacje kabli niskich i średnich napięć powszechnie wykonywane są z polichlorku winylu (PVC plastyfikowany, polwinit). Od lat 80. w izolacjach żył polwinit jest stopniowo za-

stępowany polietylenem (PE), gdyż w porównaniu z polichlorkiem winylu polietylen posiada znacznie mniejszą przepuszczalność wody (10-krotnie), lepsze własności fizyczne (większą twardość), wyższą dopuszczalną temperaturę pracy oraz mniejszy ciężar właściwy. Polietylen w 2,5% domieszkowany sadzą jest w dużym stopniu odporny na szkodliwy wpływ promieniowania UV-Vis przez okres ekspozycji ok. 40 lat, charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami elektrycznymi: niską stałą dielektryczną, w niewielkim stopniu zależną od częstotliwości, małą stratnością dielektryczną i wysoką rezystywnością. Jednak nie wszystkie właściwości polietylenu odpowiadają wysokim wymaganiom stawianym obecnie przewodom elektrycznym. Polietylen jest łatwopalny, topi się i kapie w trakcie palenia, a w związku z tym rozprzestrzenia płomień. Wykazuje również zbyt niską maksymalną temperaturę pracy w zastosowaniach, gdzie wymagana jest bardzo wysoka jakość izolacji i zachowanie szczególnych warunków bezpieczeństwa. Charakterystykę polietylenu poprawia jego usieciowanie polegające na wytworzeniu poprzecznych wiązań między łańcuchami polimeru metodą chemiczną albo fizyczną (radiacyjną). Wyroby z polietylenu sieciowanego mają właściwości elektryczne równie dobre jak zwykły polietylen, wykazując równocześnie większą odporność cieplną, wyższą odporność na tlen, ozon, promieniowanie UV oraz większą odporność chemiczną na działanie kwasów, zasad i rozpuszczalników organicznych, w tym smarów i olejów. Wyroby te nie wykazują tendencji do pęknięcia pod wpływem naprężeń i działania cieczy. Sieciowanie zapobiega skutkom zwarcia, gdyż izolacja nie ulega stopieniu, a podczas kontaktu z płomieniem nie pali się i nie kapie, a zatem nie rozprzestrzenia ognia. Ponadto poprawa jakości izolacji sprawia, że można zmniejszyć jej grubość, co w znacznym stopniu redukuje ciężar i objętość przewodu.

Nowa generacja kabli z izolacją wykonaną z usieciowanych poliolefin i elastomerów jest produktem przyjaznym dla środowiska, nie zawiera w swoim składzie chlorowców ani plastyfikatorów, a ich produkcja nie stwarza zagrożenia dla środowiska.



Rys. 1. Schemat kabla jednożyłowego
Fig. 1. Scheme of monowire cable

W latach 50. firma Raychem Corporation po raz pierwszy zastosowała sieciowanie radiacyjne kabli, których izolacja wykonana była z PE. Stopniowo proces wykorzystywano w stosunku do innych polimerów, np. PVC, EPR, PVF, EVA. Sieciowanie radiacyjne jest korzystniejszym procesem modyfikacji izolacji od sposobu chemicznego z użyciem nadtlenu. W porównaniu z metodą chemiczną proces jest szybszy, wymaga mniej przestrzeni, zużywa mniej energii, jest łatwiejszy do kontrolowania i daje produkt lepszej jakości. Ponadto technologia radiacyjna nie wymaga inicjatorów chemicznych ani dodatkowego etapu ogrzewania i umożliwia stosowanie cieńszych warstw izolacji. Wzrost odporności na działanie wysokiej temperatury, na płomień, na ścieranie czy chemikalia sprawia, że usieciowane przewody są stosowane m.in. w przemyśle motoryzacyjnym i samolotowym, wojskowej itp.

Metoda radiacyjnego sieciowania izolacji kabli i przewodów jest szeroko stosowana w krajach zaawansowanych technologicznie [2, 3, 4]. Około $\frac{1}{3}$ wszystkich akceleratorów elektronów wykorzystywanych obecnie w technologiach radiacyjnych pracuje na potrzeby przemysłu kablowego. Tymczasem w Polsce nie została dotychczas zainstalowana ani jedna tego typu instalacja.

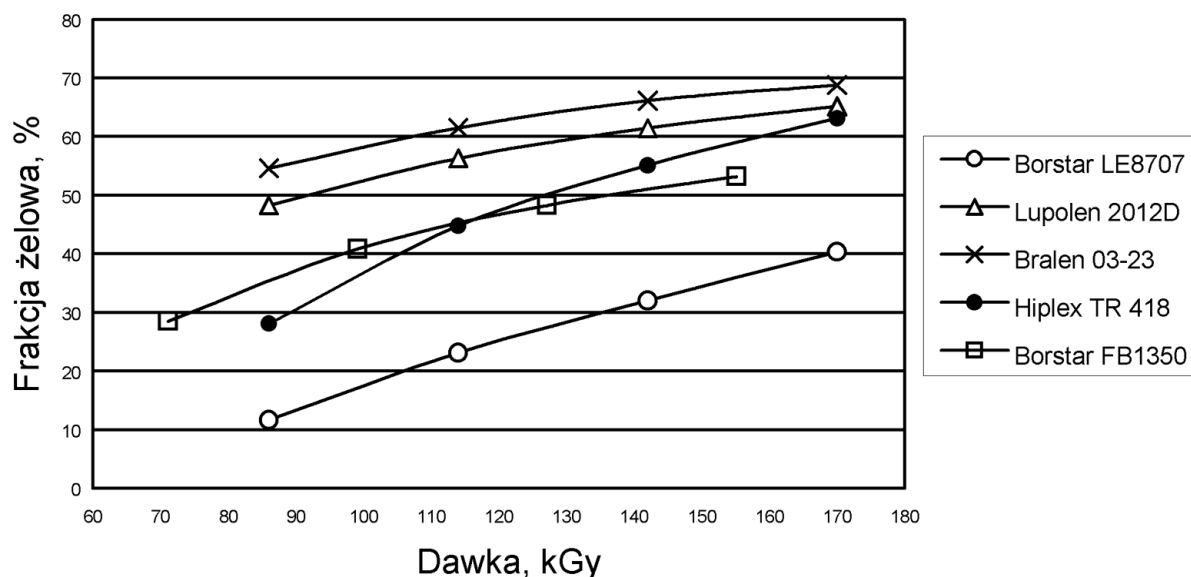
2. Dobór materiału

W celu uzyskania optymalnego stopnia usieciowania metodą radiacyjną należy wyeliminować materiały, które zawierają stosunkowo dużą ilość stabilizatorów i przeciwutleniaczy, tj. środków inhibitujących procesy rodnikowe, a tym samym sieciowanie.

Na rys. 2 przedstawiono zależność zawartości frakcji żelowej w funkcji dawki absorpcyjnej dostarczonej do różnego typu polietylenów dostępnych na rynku. Zawartość frakcji żelowej, która pośrednio wskazuje na stopień usieciowania tworzywa, była oznaczana metodą ekstrakcji we wrzącym ksylenie wg normy PN-EN-579 w aparacie Soxhleta. Z przedstawionych zależności wynika, że tylko niektóre rodzaje PE można usieciować do poziomu przekraczającego 60% stosując ekonomicznie uzasadnione dawki.

Technologia radiacyjna wykorzystywana jest również do modyfikacji elastomerów. Niektóre z nich są stosowane w charakterze izolacji (EPDM – terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy) albo osłon (Hypalon – chlorosulfonowany polietylen) [5]. Dla większości rodzajów EPDM, w celu osiągnięcia usieciowania bliskiego 80%, dawka absorpcyjna mieści się w przedziale 100-150 kGy. W przypadku elastomerów zawierających znaczny udział polipropylenu tworzywo ulega degradacji albo konieczne jest stosowanie wyższych dawek promieniowania. Należy podkreślić, że syntetyczne elastomery, poza kauczukiem butylowym, zwykle mogą być sieciowane dawkami nie przekraczającymi 150 kGy.

W przypadku materiałów izolacyjnych zawierających napełniacze ich zawartość jest oznaczana przed



Rys. 2. Wpływ dawki pochłoniętej na zawartość frakcji żelowej w wybranych polietylenach [6]
 Fig. 2. Gel fraction contents as a function of the absorbed dose for commercial types of polyethylenes [6]

napromieniowaniem, np. metodą termogravimetryczną jako sucha pozostałość, gdyż wspólnie z frakcją żelową będą one pozostawać po ekstrakcji we frakcji nierozpuszczalnej.

Zwykle efekt znacznej stabilności termicznej izolacji uzyskuje się wtedy, gdy stopień usieciowania tworzywa osiąga 60-80%. Niekiedy uzyskanie takich wydajności jest trudne i wymaga zastosowania dawek przekraczających 200 kGy. W takich przypadkach stosuje się domieszkowanie materiałów wyjściowych dodatkami wielofunkcyjnymi, które zwiększają efektywność sieciowania.

Tabela 1. Ciepło właściwe metali i wzrost ich temperatury po zaabsorbowaniu dawki 1 kGy [7]
 Table 1. The specific heat of metals and temperature increase after irradiation with a dose of 1 kGy

Pierwiastek	Ciepło właściwe, J/(g·°C)	Wzrost temperatury, °C/kGy
Węgiel	0,71	1,41
Glin	0,90	1,11
Krzem	0,71	1,41
Tytan	0,52	1,92
Żelazo	0,44	2,27
Miedź	0,38	2,63
German	0,32	3,13
Srebro	0,24	4,26
Cyna	0,23	4,41
Tantal	0,14	7,14
Wolfram	0,13	7,69
Złoto	0,13	7,81
Ołów	0,13	7,69

3. Efekty termiczne a sieciowanie radiacyjne

Wzrost temperatury podczas radiacyjnej obróbki prowadzić może do poprawy wydajności sieciowania polimerów, gdyż ogrzanie sprzyja wzrostowi ruchliwości generowanych rodników, a tym samym tworzeniu wiązań między łańcuchami. Z drugiej jednak strony, ze względu na obecność w przewodzie żyły metalicznej, zwykle ogrzewanie materiału polimerowego

Tabela 2. Ciepło właściwe polimerów i wzrost ich temperatury po zaabsorbowaniu dawki 1 kGy [7]
 Table 2. The specific heat of polymers and temperature increase after irradiation with a dose of 1 kGy

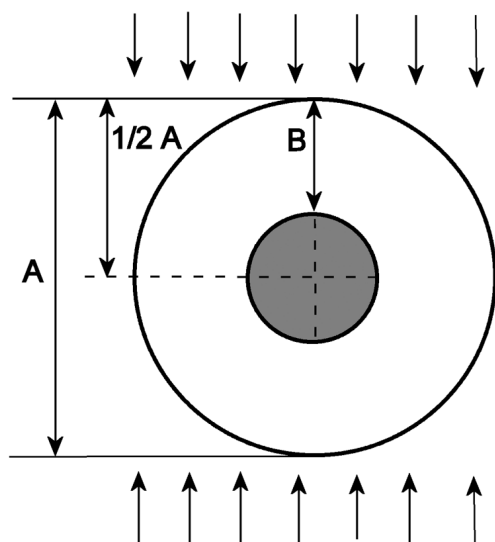
Polimer	Ciepło właściwe, J/(g·°C)	Wzrost temperatury, °C/kGy
Polietylen niskociśnieniowy	2,30	0,43
Polietylen wysokociśnieniowy	2,39	0,42
Kauczuk butadienowo-styrenowy	1,97	0,51
Polipropylen	1,93	0,52
Poliizobutylen	1,89	0,53
Kauczuk naturalny	1,89	0,53
Poliamidy	1,68	0,60
Polimetakrylan metylu	1,42	0,70
Polistyren	1,38	0,72
Poli(chlorek winylu)	0,84-2,10	1,19-0,48
Octan celulozy	1,28-1,68	0,80-0,60
Poliwęglan	1,72	0,58

jest zbyt intensywne, co prowadzić może do topienia się warstwy tworzywa przylegającego do żyły. Z powodu znacznie niższego ciepła właściwego metali niż polimerów, w trakcie napromieniowania zachodzą intensywne efekty termiczne, tab. 1 i 2.

W efekcie żyła, szczególnie ta wykonana z miedzi, ulega gwałtownemu ogrzaniu do temperatury przekraczającej niekiedy temperaturę topnienia polimeru, z którego wykonana jest izolacja. Ze wstępnych badań wynika, że powyższe negatywne zjawiska można ograniczyć, a nawet wyeliminować ograniczając efekty cieplne w żyłce miedzianej poprzez sterowanie parametrami wiązki elektronów (wielokrotne napromieniowanie małymi dawkami) oraz intensywne chłodzenie.

4. Jednorodność procesu sieciowania

Ze względu na znaczne różnice gęstości metalowych żył i organicznych powłok izolacyjnych ilość zaabsorbowanej energii, a więc i efekty radiacyjne w strefach powłok znajdujących się w cieniu metalowych przewodów są mniejsze. Zatem należy oczekiwać, że dawka absorbowana przez izolację pozostającą po przeciwległej stronie żyły w stosunku do padającej wiązki elektronów będzie mniejsza od nominalnej [1]. Jednocześnie w strefach bocznych po obu stronach żyły obserwuje się zwiększone pochłanianie energii w wyniku oddziaływania elektronów wtórnych, rozpraszanych na



A - grubość maksymalna
B - nominalna grubość izolacji

Rys. 3. Grubość sieciowanej warstwy przy obustronnym napromieniowaniu przewodu

Fig. 3. Thickness of crosslinked layer during double-side irradiation of the cable

żyłce. Wpływ efektów rozproszenia jest tym większy, im wyższa jest gęstość elektronowa materiału żyły. Dlatego w przypadku kabli o określonym przekroju żył wykonanych z aluminium należy oczekiwać relatywnie mniejszego rozrzutu dawek niż w przypadku kabli o żyłce miedzianej, zgodnie ze stosunkiem gęstości elektronowych (w przybliżeniu stosunkiem ciężarów właściwych) obu metali. Omawiane zjawiska towarzyszące napromieniowaniu obiektów niejednorodnych zmuszają do poszukiwania rozwiązań, w których rozrzut dawek pochłoniętych w materiale izolacji byłby ograniczony. Takiego efektu nie gwarantuje jednostronne napromieniowanie, a czasami również stosunkowo prosta obróbka obustronna, przy której maksymalna dopuszczalna grubość warstwy izolacyjnej jest dwukrotnie większa, rys. 3.

Zasięg wysokoenergetycznych elektronów zależy zarówno od ich energii, jak również od gęstości materiału. W zakresie energii od 1 do 10 MeV zasięg można obliczyć z następującego równania empirycznego:

$$E = 2,2 \cdot Z_{50} + 0,3$$

gdzie E – energia początkowa elektronów, Z_{50} – efektywna grubość materiału, dla której dawka zmniejsza się do 50% wartości maksymalnej. I tak dla elektronów o energii 4,5 MeV efektywna grubość $Z_{50} = 1,9$ cm.

Rozkład dawek absorpcyjnych oznacza się zwykle spektrofotometrycznie używając dozymetrów foliowych wykonanych z trójoctanu celulozy, które w zakresie do 100 kGy wykazują liniową zależność pomiędzy dawką i absorpcją w paśmie 279 nm. Błąd wskazań mieści się w granicach 5%.

Aby uzyskać pełny obraz rozkładu dawki należy stosować różne położenia folii dozymetrycznych – na powierzchni, w strefach położonych za metalową żyłą i w strefach bocznych. Innym sposobem wykonania pomiaru jest ciasne owinięcie folii dozymetrycznej wokół przewodu. Przy takim sposobie postępowania po rozwinięciu folii można uzyskać obraz rozkładu dawki na powierzchni izolacji/powłoki.

5. Zjawiska powierzchniowe zachodzące na styku żyła–izolacja

Na procesy zachodzące na powierzchni metal–polimer mogą mieć wpływ następujące czynniki:

- Emisja wodoru z polimeru związana z pękaniem wiązań węgiel–wodór. Wydzielający się gaz może prowadzić do wytworzenia wolnych przestrzeni pomiędzy ściśle przylegającymi do siebie powierzchniami metalu i izolacji, jakie uzyskuje się w trakcie pokrywania żyły polimerem w procesie wytłaczania przewodu.
- Efekt termiczny – powierzchnia izolacji może ulegać przegrzaniu na skutek przepływu ciepła powstającego w wyniku konwersji energii radiacyjnej w żyłce.

- Zmiany korozyjne. Zjawisko jest następstwem degradacji oksydacyjnej polimerów obserwowanej po ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Proces prowadzi do powstania struktur nadtlennokowych, które w zetknięciu np. z miedzią, inicjują łańcuchowy proces rodnikowy i dalszy rozkład polimeru. Metale, szczególnie te należące do grup przejściowych, w tego typu reakcjach pełnią rolę katalizatorów.

6. Linia technologiczna do radiacyjnego sieciowania polimerów

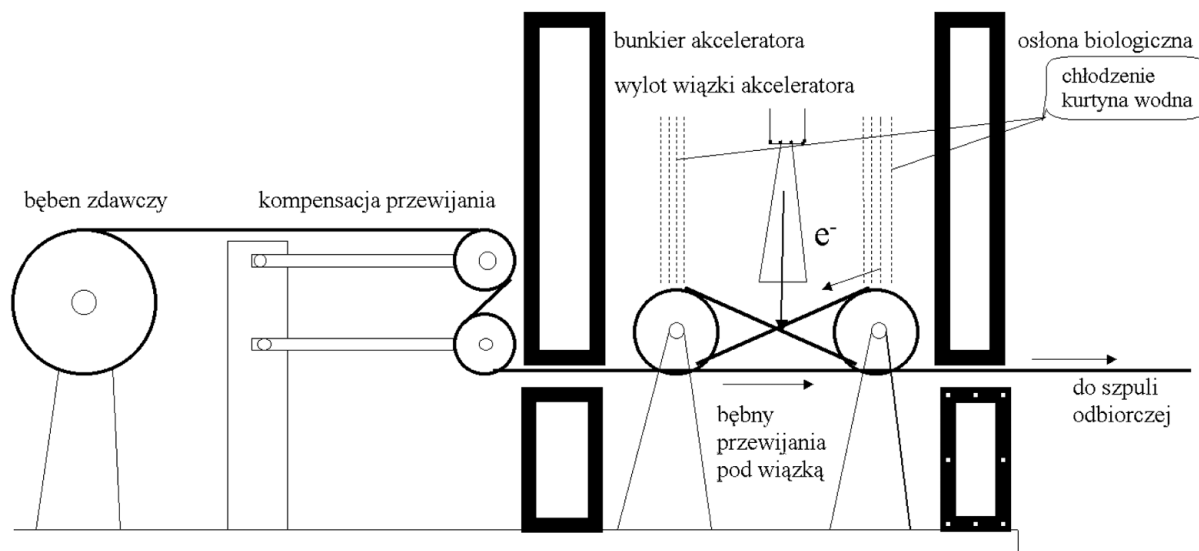
Zestaw urządzeń do prowadzenia procesu ciągłego sieciowania radiacyjnego, oprócz akceleratora elektronów, powinien składać się z następujących podzespołów, rys. 4:

- układu sterowniczego,
- stanowiska zdawczego,
- kompensatorów,
- przewijarki,
- stanowiska odbiorczego,
- układu bezpieczeństwa,
- automatycznie sprzężonego sterowania akceleratora i urządzenia do przewijania,
- układu chłodzenia skorelowanego z mocą akceleratora, szybkością przewijania przewodów, liczbą nawojów na bębnie itp.

stałą wartość średnią i chwilową jego naciągu. Pod akceleratorem kable mogą być przewijane wielokrotnie za pośrednictwem dwóch żłobkowanych bębnow, co zapewnia napromieniowanie izolacji z dwóch przeciwnych stron. Chłodzenie izolacji następuje przez natrysk wody w postaci kurtyny, bądź też poprzez chłodzenie wodą bębnow przewijających. Po opuszczeniu bunkra akceleratora kabel jest nawijany na bęben odbiorczy, również za pośrednictwem kompensatora przewijania. Urządzenie powinno być wyposażone w układ sterująco-kontrolny spełniający kilka funkcji:

- zasilanie w energię wszystkich urządzeń,
- regulowanie szybkości obrotowej i synchronizowanie zespołu odwijania, zespołu przewijania pod wiązką akceleratora oraz zespołu nawijania na szpulę odbiorczą,
- utrzymywanie stałej szybkości przewijania kabla,
- zabezpieczanie urządzeń przed awarią w nieprzewidzianych sytuacjach, np. zablokowania się kabla w urządzeniu,
- synchronizacja przesuwu kabla ze sterowaniem mocą wiązki z akceleratora w celu zapewnienia równomiernej mocy dawki na jednostkę długości kabla podczas całego procesu technologicznego oraz zapewnienie powtarzalności i odtwarzalności warunków napromieniowania wiązką elektronów.

Parametry pracy akceleratora w istotnym stopniu decydują o ostatecznym efekcie sieciowania. Jednak nawet strumień wysokoenergetycznych elektronów o energiach 10 MeV nie zapewnia zadowalających rezultatów dla wielożyłowych kabli bądź przewodów zawierających żyły o większych średnicach. Każdy taki przypa-



Rys. 4. Instalacja do przewijania przewodów pod działaniem wiązki elektronów
 Fig. 4. The scheme of plant for moving of cables under electron beam

Kabel elektryczny odwijany jest z bębna zdawczego w urządzeniu zapewniającym odpowiednią szybkość przesuwu materiału. Kompensacja przewijania przeciwdziała chwilowym nierównomiernościami w szybkości odwijania (nawijania) kabla i zapewnia

dek musi być analizowany indywidualnie, a rozwiązaniem może być np. sieciowanie poszczególnych składników bardziej złożonych układów.

Produkt powstający w wyniku sieciowania powinien charakteryzować się następującymi parametrami:

- praca w temperaturze od -20°C do 125°C ,
- odporność na oleje (test oleju IRM 902 w temperaturze 100°C przez 72 h),
- odporność na benzyny (test oleju IRM 903 w temperaturze 70°C przez 168 h),
- wydłużenie i wytrzymałość izolacji $\pm 30\%$ wartości przed starzeniem cieplnym,
- nierozprzestrzenianie płomienia, przykładowo wg norm PN-EN 60332-1-2:2005, PN-EN 50266-2-4, IEC 60332-2-24.

7. Podsumowanie

Uruchomienie w Polsce na skalę przemysłową technologii radiacyjnego sieciowania izolacji przewodów i kabli elektrycznych stworzy możliwość znaczącego unowocześnienia oferty wyrobów krajowego przemysłu kablowego. Wiąże się z tym zarówno wzrost konkurencyjności tych wyrobów na rynkach światowych, jak również udostępnienie rynkowi krajowemu nowej gamy produktów o wysokim stopniu zaawansowania technicznego. Wdrożenie technologii może przyczynić się do znaczących oszczędności materiałowych, poprawy niezawodności oraz zmniejszenia za-

grożenia dla środowiska poprzez wyeliminowanie potencjalnie toksycznych surowców i materiałów.

Praca finansowana w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka nr POIG.01.03.01-14-052/09.

Literatura

1. McLaughlin W.L., Miller A., Rejtersen K., *Radiat. Phys. Chem.* 1978, **11**, 39-52
2. Gehring J., *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, **57**, 361
3. Berejka A.J. „Emerging applications of radiation processing” IAEA-TECTOC 2004, 1386
4. Chmielewski A.G., Haji-Saeid M., Ahmed S., *Nucl. Chem. And Meth. In Phys. Chem.* 2005, **B 236**, 44
5. Uda I., Tada S., Suzuki S., Kozima K., Ueno K., Torisu S., *Phys. Chem.* 1985, **25**, 855
6. Przybytniak G., Nowicki A., Mirkowski K., *Nukleonika* 2008, **53**, 67-73
7. Zagórski Z.P. *Sterylizacja Radiacyjna, IChTJ, Warszawa 2007*
8. *Praca zbiorowa. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1974, A-164*

„Tribologia elastomerów i gumy z perspektywy inżynierii materiałowej”

Monografia autorstwa Dariusza Bielińskiego poświęcona tribologii elastomerów i gumy.

Adresowana do specjalistów zajmujących się zastosowaniem materiałów polimerowych w rozwiązaniach technicznych, w których istotne znaczenie mają procesy tarcia i zużycia ciernego.

Może stanowić cenną pomoc dla pracowników laboratoriów badawczo-rozwojowych związanych bezpośrednio z przemysłem gumowym lub wykorzystującym jego wyroby.

Cena jednego egzemplarza 60 zł, VAT 0% (do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki)

Zamówienia prosimy kierować na adres:

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy

Zespół Informacji Naukowo-Technicznej

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

e-mail: k.nicinski@impib.pl, t.jedrzejak@impib.pl

fax: 22 723 71 96, tel. 22 723 60 25 wew. 289 lub 250