



Г.А. Рывкин, канд. хим. наук, начальник отдела пластмасс и технологии их переработки;
Е.А. Федорович, начальник лаборатории испытаний пластмасс;
Федеральное государственное унитарное предприятие «ОКБ кабельной промышленности»

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ

Сополимер этилена с тетрафторэтиленом (ЭТФЭ) – фторопласт-40 – используется в кабельной промышленности в качестве изоляционного материала для кабельных изделий с максимальной рабочей температурой от 150 до 200 °С. Несмотря на ряд существенных недостатков, в частности склонности к растрескиванию и сложности переработки, кабельные изделия с изоляцией из этого сополимера находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства благодаря прекрасной химической стойкости, хорошим физико-механическим и электрическим свойствам и радиационной стойкости.

Стойкость к растрескиванию кабельной изоляции из фторопласта-40Ш в условиях «теплого удара» рассмотрена в [1]. В настоящей работе приводятся результаты исследований поведения этого сополимера в условиях длительного воздействия максимальных рабочих и предельно допустимых температур.

Исследованию подвергались три образца сополимера ЭТФЭ эквимолярного состава, взятых от промышленных партий фторопласта-40Ш и отличающихся друг от друга по стойкости к растрескиванию: с показателем текучести расплава (ПТР) 0,49 (образец 1), 2,65 (образец 2) и 43,1 г/10 мин (образец 3), а также два образца тройного сополимера – 40ВЭМ с ПТР 42,2 г/10 мин и Тефзел-200 (материал фирмы Du Pont, США) с ПТР 35,8 г/10 мин.

Старение проводилось на прессованных пластинах и в гранулах при температурах 150, 180, 200, 220 и 230 °С, максимальная экспозиция образцов составляла 2000 ч. Исходные характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Типичный вид термограмм плавления сополимеров в исходном состоянии, снятых методом ДСК, приведен на рис. 1.

Приведенные в табл. 1 и на рис. 1 результаты подтверждают сделанный ранее вывод, что для эквимолярных образцов сополимера различие в молекулярной массе, по-видимому, не изменяет характеристик кристаллических образований [2]. Температуры начала и окончания плавления, а также максимума пика плавления практически одинаковы. Однако, судя по возрастанию удельной теплоты плавления с ростом ПТР, молекулярная масса оказывает значительное влияние на общее количество упорядоченных областей, формирующихся в одинаковых условиях кристаллизации. Сополимер с меньшим ПТР и большей молекулярной массой кристаллизуется хуже, чем более низкомолекулярный продукт (рис. 2). ВЭМ резко отличается по теплофизическим характеристикам как от эквимолярных образцов, так и от сополимера Тефзел-200: его кристаллиты более рыхлы, легче плавятся, межмолеку-

Таблица 1

Показатель	Величина показателя для образцов				
	40Ш (1)	40Ш (2)	40Ш (3)	ВЭМ	Тефзел
ПТР, г/10 мин, 300 °С, 10 кг	0,49	2,65	43,10	42,20	35,80
Температура плавления, °С	267,00	271,00	270,00	244,00	274,00
Интервал плавления, T _н /T _к °С	220/280	222/282	218/281	200/270	227/285
Удельная теплота плавления, кал/г	8,73	9,31	9,92	6,38	8,40
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, при 20 °С 200 °С	41,30	42,80	36,00	35,00	47,10
	3,88	3,92	2,07	2,56	3,67
Относительное удлинение при разрыве, %, при 20 °С 200 °С	340,00	330,00	250,00	180,00	370,00
	140,00	140,00	13,00	85,00	110,00
Стойкость к растрескиванию (тепловой удар в жидкой среде на модельных образцах проводов сечением 0,35 мм ² и толщиной изоляции 0,25 мм), °С	200,00	150,00	<150,00	200,00	200,00

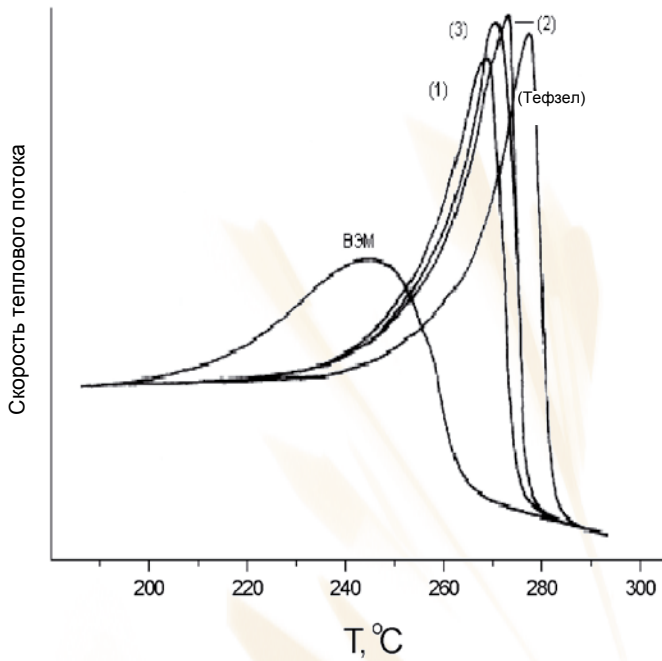


Рис. 1. Термограммы плавления образцов в исходном состоянии

лярное взаимодействие в кристаллитах ослаблено введением третьего компонента, что подтверждается более низкими значениями температуры и теплоты плавления, широким интервалом плавления. Даже распределение кристаллических образований по размерам, косвенно описываемое формой пика на термограмме плавления (см. рис.1), у этого образца отличается большей неоднородностью. Образец Тэфзела по $T_{пл}$ кристаллитов даже несколько превосходит эквимоллярные образцы, но имеет

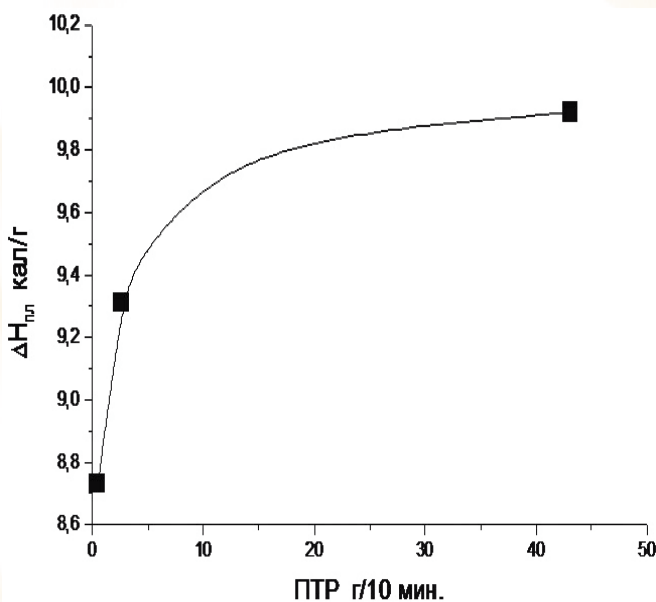


Рис. 2. Зависимость удельной теплоты плавления от ПТР для эквимоллярных образцов

меньшую удельную теплоту плавления, более низкие значения которой, как и в других полимерах, соответствуют материалу с лучшей стойкостью к растрескиванию [1].

Значительны различия между эквимоллярными образцами и в физико-механических характеристиках, особенно при температуре 200 °С. Именно резкое падение способности к деформации при высоких температурах является непосредственной причиной растрескивания кабельных изделий.

Длительная экспозиция при высоких температурах приводит к существенным химическим изменениям в сополимере этилена с тетрафторэтиленом.

ПТР всех исследуемых образцов отечественного сополимера, за исключением, возможно, начальных значений времени воздействия, имеет тенденцию к снижению, причем процесс протекает тем интенсивнее и глубже, чем выше температура старения

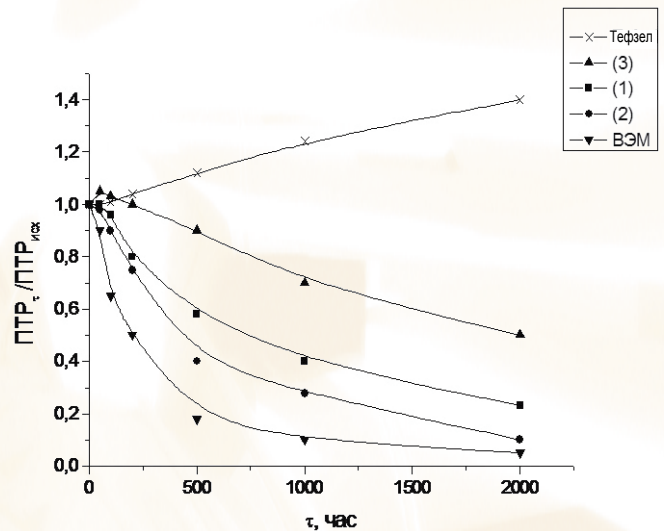


Рис. 3. Изменение ПТР в процессе старения при 180 °С

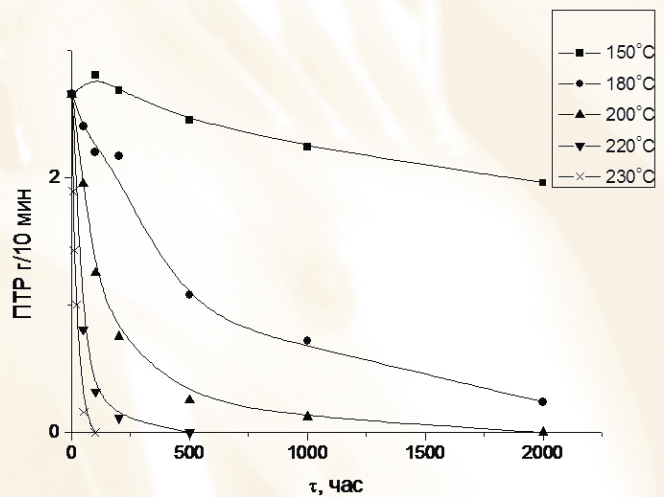


Рис. 4. Изменение ПТР в процессе старения при различных температурах для эквимоллярного образца (2)

(рис. 3, 4). При высоких значениях времени экспозиции течение полимера прекращается вообще. Это свидетельствует о значительном повышении жесткости макромолекул, в том числе, по-видимому, в большей мере за счет сшивания. Лишь в Тефзеле процесс старения вызывает увеличение ПТР.

Сложный характер изменений при длительных температурных воздействиях отражает и существенные деструктивные процессы. Старение при всех температурах приводит к уменьшению массы образцов (рис. 5). Аналогичные процессы происходят и при более низких температурах старения, в том числе при рабочих. Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что термостабильность полимера не оказывает влияния – по крайней мере, непосредственного – на стойкость к растрескиванию.

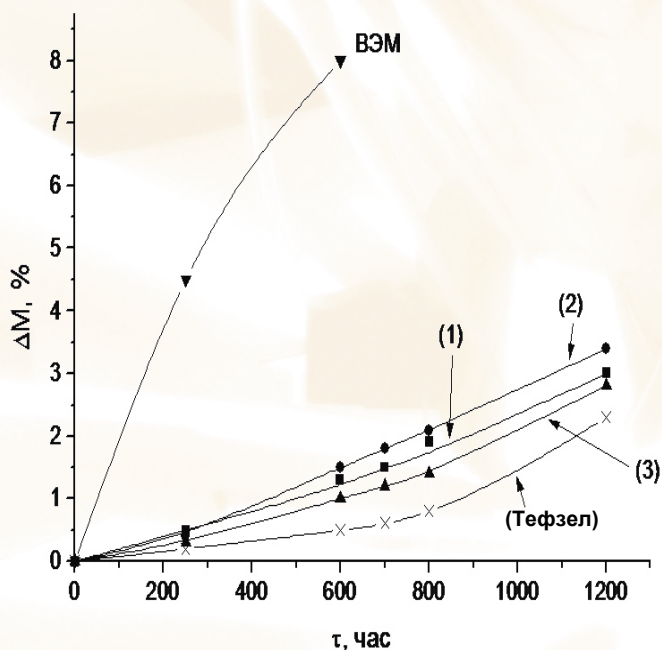


Рис. 5. Потеря массы в образцах сополимеров при длительном воздействии температуры 230 °C

Стойкость к растрескиванию хотя и коррелирует с молекулярными характеристиками эквимольных образцов, но это касается исключительно исходного состояния. Уменьшение ПТР в процессе старения не приводит к увеличению стойкости к растрескиванию. Ранее нами было показано, что четкие различия между нерастрескивающимися и склонными к растрескиванию образцами обнаруживаются в строении высших надмолекулярных уровней – сферолитов. В кристаллическом строении образований более низких уровней различий обнаружено не было.

Изменения в кристаллических образованиях в процессе старения, характеризуемые температурами плавления и удельной теплотой плавления, отражают типичные для частично кристаллических полимеров процессы рекристаллизации и реорганизации при высоких температурах, приводящие к увеличению суммарной доли упорядоченных областей (табл. 2). У всех образцов в ходе старения при 180–200 °C, а у ВЭМ и при 230 °C отмечается рост низкотемпературной фракции кристаллитов, образующихся из нерегулярных молекул при длительном низкотемпературном отжиге. Возможно, свою лепту в этот процесс вносят и химические изменения. Вторичная кристаллизация при температурах вблизи области предплавления у всех образцов приводит к появлению бимодальности пика плавления. Сходные процессы мы наблюдали при старении и других частично кристаллических полимеров (полиэтилен высокой плотности, фторопласты ПТФЭ, Ф-4МБ, Ф-2М).

Как показывают полученные термограммы плавления, изменения химической структуры еще не коснулись кристаллической структуры настолько, чтобы заметно увеличить ее дефектность. Исключение, возможно, представляет собою ВЭМ в особенно жестких для этого образца условиях воздействия температур 220 и 230 °C (см. рис. 1).

Химические и физические процессы, протекающие в сополимерах при старении, находят свое отражение в изменениях физико-химических параметров

Таблица 2

T _{ст.} , °C	Экспозиция, ч	Температура плавления, °C					Удельная теплота плавления, кал/г				
		(1)	(2)	(3)	ВЭМ	Тефзел	(1)	(2)	(3)	ВЭМ	Тефзел
	Исходные	267	271	271	244	276	8,73	9,31	9,92	6,38	8,40
230	10	267	272	270	227; 251	276	10,83	11,58	11,55	6,57	11,11
	100	269	272	270	205; 253	278	10,99	11,78	12,25	5,38	12,00
	1000	271	278	275	205; 265	281	11,48	12,50	12,30	5,48	13,15
	2000	273	280	277	203; 268	280	12,75	13,40	13,19	6,25	13,87
220	100	254; 267	257; 272	255; 271	245	258; 277	11,40	12,63	13,04	8,06	12,52
	100	238; 269	246; 272	243; 271	241	245; 277	10,82	12,45	12,16	8,84	10,78
	1000	248; 268	242; 271	248; 271	243	255; 277	12,10	12,56	13,05	9,45	12,66
	2000				346	260; 277				9,45	13,70
180	100	215; 268	215; 272	219; 271	216; 246	218; 277	9,67	10,71	11,09	9,68	10,05
	1000	232; 268	235; 272	235; 271	228; 249	241; 277	10,73	12,27	12,39	10,64	12,13
	2000	242; 269	243; 272	237; 271	233; 249	245; 277	11,97	12,75	13,10	10,83	12,19

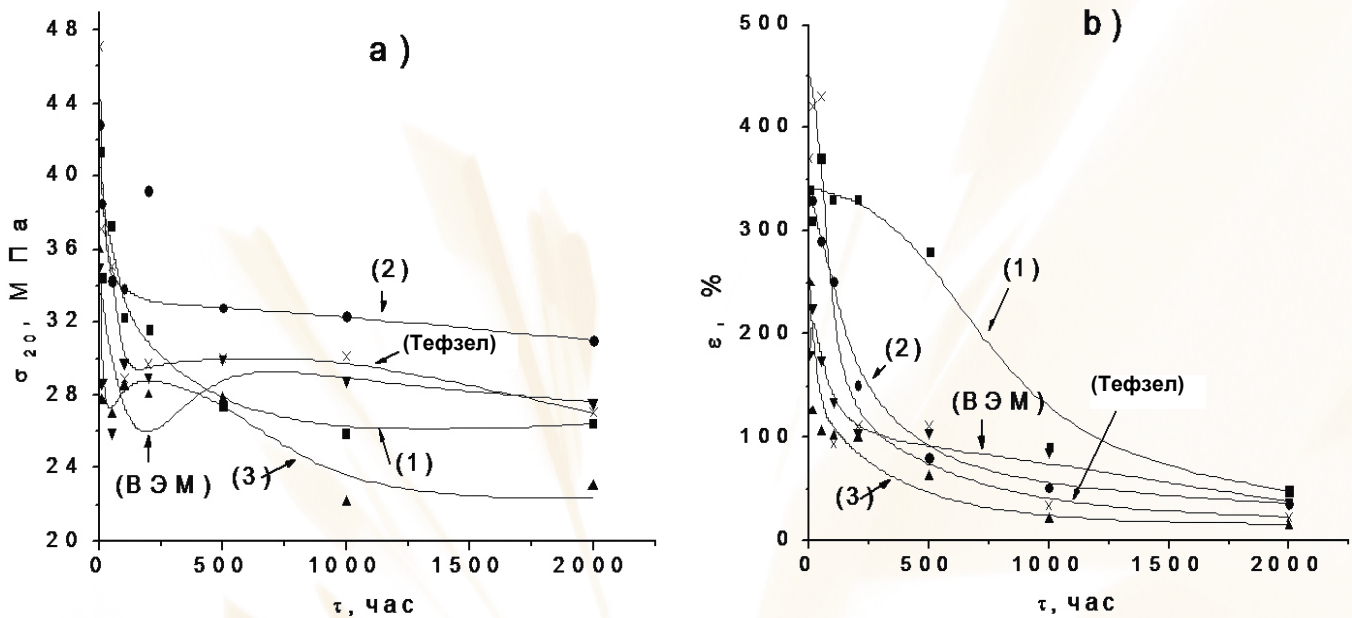


Рис. 6. Изменение предела прочности (а) и относительного удлинения (б) при длительном воздействии температуры 230 °С

исследуемых образцов. Можно отметить практически неизменность предела текучести и относительно небольшое уменьшение прочности, закономерно нарастающее для всех образцов с ужесточением условий воздействия. Значительно больше подвержено изменениям относительное удлинение, что приводит к практически хрупкому разрушению образцов при нормальных условиях после 2 тыс. ч экспозиции при 230 °С. Явление хрупкого разрушения эквивалентных образцов находит логичное объяснение, исходя из отмеченного выше увеличения жесткости макромолекул в процессе старения. Воздействие температур 200 и 180 °С является для применявшихся экспозиций менее критичным, однако на возрастающую дефектность образцов указывает увеличивающийся разброс значений измеряемых параметров. На рис. 6 представлены зависимости предела прочности и относительного удлинения образцов, подвергнутых старению при температуре 230 °С. Еще более резко выражены изменения физико-механических характеристик при температуре испытания 200 °С.

Следует отметить, что все образцы сохраняют некоторую прочность и при максимальных экспозициях. Самопроизвольное растрескивание в процессе старения на прессованных образцах для испытаний не отмечалось при всех температурах и величинах времени воздействия.

Для эквивалентных образцов степень падения относительного удлинения с увеличением экспозиции коррелирует со стойкостью к растрескиванию. Наивысшую сохраняемость относительного удлинения демонстрирует образец 1, обладающий максимальной стойкостью к растрескиванию; наименьшую – образец 3.

Выводы

1. Сравнение уровня показателей, прямо и косвенно характеризующих особенности химической и физической структуры сополимеров ЭТФЭ, показывает, что долговечность материала в кабельной изоляции не определяется каким-то одним универсальным показателем.

2. Для склонных к растрескиванию образцов сополимера присуще сочетание одновременно высокого ПТР, высокой теплоты плавления и низких значений относительного удлинения при высоких температурах.

3. Макромолекулярные характеристики оказывают влияние на стойкость к растрескиванию кабельной изоляции только в исходном состоянии. Уменьшение ПТР в процессе старения не приводит к увеличению стойкости к растрескиванию.

4. Падение относительного удлинения при старении значительно более ярко выражено для эквивалентных образцов, что наряду с лучшими структурными параметрами объясняет большую стойкость к растрескиванию у модифицированных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА



1. Гиллер Н.И., Лазуткина Л.А., Рывкин Г.А., Смирнова Г.М. Исследование путей повышения стойкости к растрескиванию сополимера тетрафторэтилена с этиленом, используемого в качестве изоляции кабельных изделий // Электротехническая промышленность. Сер. Кабельная техника. Вып. 5. 1983.
2. Зубов Ю.А., Костромина С.А., Рывкин Г.А., Федорович Е.А. Исследование влияния параметров кристаллической структуры сополимера тетрафторэтилена и этилена на стойкость к растрескиванию кабельной изоляции // Высокомолекулярные соединения, Б. 1987. Т. 29. № 6. 886 с.