Messung der Vernetzungsdichte an isolierten Leitungen, speziell mit Infrarot-Spektroskopie

Autor(en): **Sarbach, E. / Lee, D. W.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 13

PDF erstellt am: **30.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-904222

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Messung der Vernetzungsdichte an isolierten Leitungen, speziell mit Infrarot-Spektroskopie

E. Sarbach, D.W. Lee

Es wird kurz erläutert, mit welchen heute üblichen Methoden die Vernetzungsdichte bestimmt werden kann und wie die Messwerte der verschiedenen Methoden zueinander in Wechselbeziehung stehen. Es zeigt sich, dass mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie die Vernetzungsdichte von vernetztem Polyäthylen ebenfalls bestimmt werden kann, und dies mit relativ wenig Zeitaufwand. Der erzielbare Detaillierungsgrad ist, weil die benötigte Probemenge mindestens eine Dekade kleiner ist als bei den anderen Methoden, sehr hoch.

Brève description des méthodes usuelles de détermination de la densité de la réticulation et de la corrélation entre les valeurs de mesure obtenues selon ces méthodes. A l'aide de la spectroscopie infrarouge, la densité de réticulation du polyéthylène peut également être déterminée rapidement et, parce que la quantité de matière requise est au moins une décade plus faible qu'avec les autres méthodes, les détails obtenables sont nettement plus fins.

Adresse der Autoren
Ewald Sarbach, Frau Dr. *D.W. Lee*, Studer Draht- und Kabelwerk AG, 4658 Däniken.

1. Einleitung

Nationale und internationale Normen legen fest, dass die Vernetzungsdichte von Isolierhüllen und des Mantels von Kabeln über das Wärmedehnverhalten (Hot-set test) bestimmt werden kann. Neben dieser Hauptmethode ist zu Referenzzwecken auch die Gleichgewichtsquellung in Regeln festgelegt.

Der Vernetzungsvorgang ändert nicht nur das Wärmedehnverhalten; auch verschiedene andere Eigenschaften werden vom Vernetzungsgrad beeinflusst. Darauf beruhen und zum allgemeinen Stand der diesbezüglichen Technik gehören die Methoden der Gleichgewichtsquellung (Quellwert Q) und der Bestimmung des Gelgehaltes. Wenig bekannt ist, dass die Infrarot-Spektroskopie (IR-Methode) über die Vernetzungsdichte wertvolle Hinweise liefern kann, dies oft in differenzierterer Form als andere Methoden. Sie ist zudem weniger zeitaufwendig, hat aber den Nachteil, dass sie sich vorläufig nur für ganz oder wenigstens teilweise transparente Materialien (z.B. nicht gefülltes PE) eignet.

Neben einer kurzen Darstellung der üblichen Methoden wird im folgenden die IR-Methode erläutert, und Messergebnisse werden mit jenen anderer Methoden verglichen.

2. Wärmedehnverhalten

Die Prüfung ist mit folgenden Prüfbedingungen in einem Wärmeschrank durchzuführen (hot-set test [1; 2]):

Temperatur	200 ± 3 °C
Belastungsdauer	15 min
Zugbelastung	20 N/cm²

Nach der Prüfung sind die Prüflinge zu entlasten und noch 5 min im Wärmeschrank zu belassen. Danach werden sie auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Restdehnung wird gemessen. Die Prüfung gilt als bestanden, wenn der Mittelwert der Dehnung den in den Regeln genannten Grenzwert nicht überschreitet (nach [2] z.B. 175%).

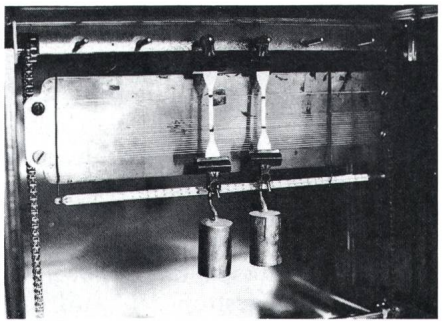


Fig. 1 Wärmeschrank mit zwei Stanzproben und beweglicher Messskala zur Bestimmung des Wärmedehnverhaltens

Figur 1 zeigt einen Wärmeschrank mit zwei Stanzproben nach erfolgter Prüfung. Die Messskala ist über Kettenräder und Handantrieb von aussen her verstellbar. Dies ermöglicht es, den Nullpunkt der Messskala und die obere Markierung auf der Probe dekkungsgleich einzustellen.

3. Gleichgewichtsquellung (Q-Wert)

Bei dieser Prüfung wird der Prüfling bei Temperaturen oberhalb des Kristallit-Schmelzbereiches in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Xylol) gequollen. Die Lösungsmittelmoleküle diffundieren in das Polymer-Netzwerk und lösen Nebenvalenzbindungen; das Netzwerk weitet sich und der Prüfkörper quillt. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen den Lösungskräften, die die Polymerketten auseinandertreiben, und den entgegengerichteten elastischen Kräften. Die quantitative Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Makromolekül kann

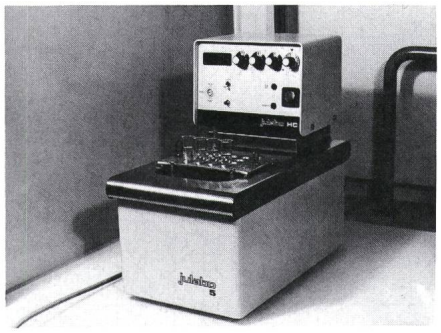


Fig. 2 Gerät zur Bestimmung der Gleichgewichtsquellung (Q-Wert)

der Literatur [3] entnommen werden. Der Quellwert Q ist definiert als das Gewichtsverhältnis der Probe im gequollenen und ungequollenen Zustand. Er kann direkt als Mass für die Vernetzungsdichte dienen.

Figur 2 zeigt ein entsprechendes Messgerät im Einsatz. Die Methode erfordert geringen Zeitaufwand und ist gut reproduzierbar. Zwischen dem Quellwert Q und der Wärmedehnung besteht für Wärmedehnungen >20% eine lineare Funktion. Sie hängt vom Vernetzungsverfahren [4] und vom Material ab. Figur 3 zeigt die Auswertung von jeweils 50 Messwerten nach linearer Regression [5] für drei typische Materialien. Die Proben sind strahlenvernetzten isolierten Cu-Leitern entnommen. Die charakteristischen Grössen der Regressionsgeraden sind in der Legende zusammengestellt. Bei Polyäthylen liegen die Messwerte direkt entlang der Geraden (Korrelationskoeffizient = 0,91); bei den beiden EPDM-Typen ist die Korrelation der Messwerte weniger gut. Sie genügt jedoch, um vom Q-Wert auf die Wärmedehnung zu schliessen.

Die Korrelation ist für den Bereich einer Wärmedehnung von 20–175% gültig. Für Routineprüfungen kann deshalb vom Q-Wert auf die Wärmedehnung, die bei vernetzten Isolierhüllen und Mänteln <175% sein muss, geschlossen werden.

Die Methode der Gleichgewichtsquellung erlaubt, auf visuelle, direkte Art festzustellen, ob die Vernetzung gleichmässig erfolgte. Figur 4 zeigt ein Beispiel einer etwas stärkeren Vernetzung der rechten Hälfte der Isolierhülle eines Leiters.

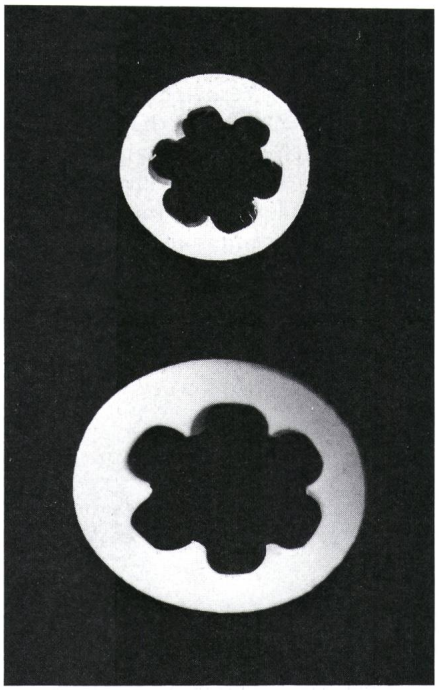


Fig. 4 Isolierhülle in vernetztem Zustand vor der Quellung (oben) und nach der Quellung (unten)
Die rechte Hälfte ist weniger stark gequollen und demnach etwas stärker vernetzt.

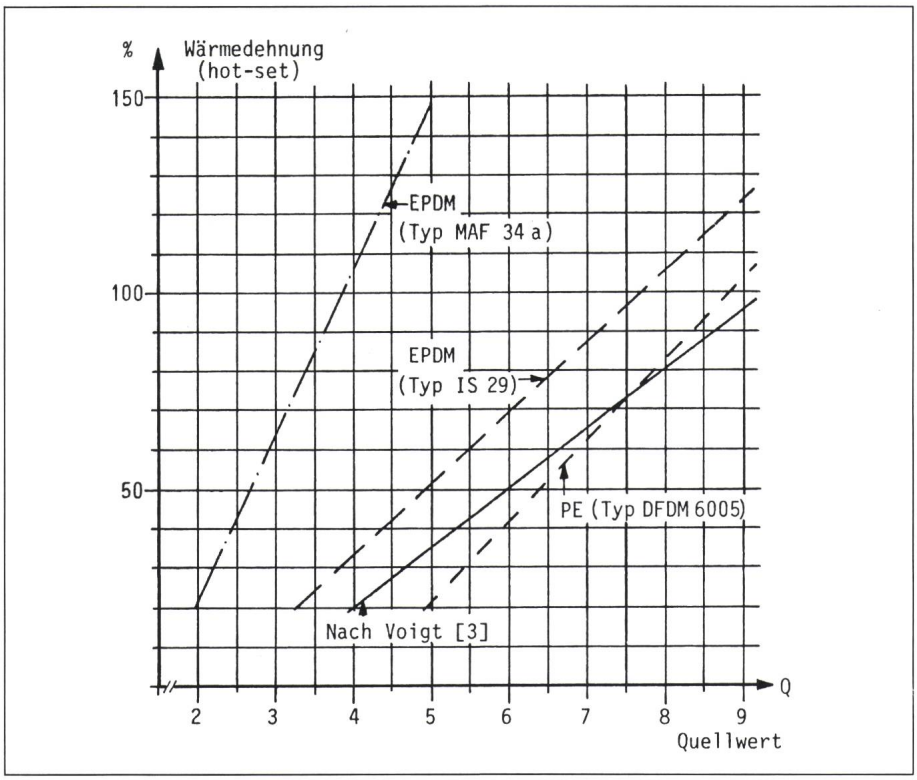


Fig. 3 Wärmedehnung in Abhängigkeit des Quellwertes für verschiedene Materialien
Vernetzung mit Elektronen, jede Gerade aus 50 Messpaaren ermittelt

	PE (DFDM 6005)	EPDM, Typ	
		MAF 34 a	IS 29
Steigung der Regressionsgeraden	20,5	42,5	18,0
Achsenabschnitt (x = 0)	- 81,5	- 62,9	- 38,9
Korrelationskoeffizient	0,91	0,70	0,62

4. Ermittlung der unlöslichen Massenanteile

Bei Isolierhüllen wird diese Methode im Gegensatz zu Rohren für Fussbodenheizungen und für sanitäre Anwendungen relativ selten angewandt. Die im siedenden Xylol unlöslichen Massenanteile der Probe, bezogen auf die gewogene Ausgangsmasse, ist, allerdings mit grösseren Einschränkungen, ein Mass für die Vernetzungsdichte. Diese Methode [6], auch unter dem Namen Gelgehalts-Bestimmung bekannt, ist aufwendiger in der Durchführung als die beiden vorher beschriebenen.

5. Die Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist ein modernes, optisches Verfahren, bei dem die Absorptionsspektren meistens zur qualitativen und quantitativen Analyse herangezogen werden. Die IR-Spektren sind auf gegenseitige Schwingungen der ganzen Atome innerhalb der Moleküle

zurückzuführen. Durch den Vernetzungsvorgang werden Bindungen zwischen den Polymerketten geschaffen, und je nach der Vernetzungsdichte ändern sich demzufolge die Spektren. Man kann sich die Ketten als Gruppierungen von Massenpunkten vorstellen, die geometrisch in einer bestimmten Weise zueinander angeordnet sind und durch die Bindungskräfte in Gleichgewichtslagen gehalten werden, um die sie schwingen, wenn Anregungsenergie in Form von IR-Strahlung zugeführt wird.

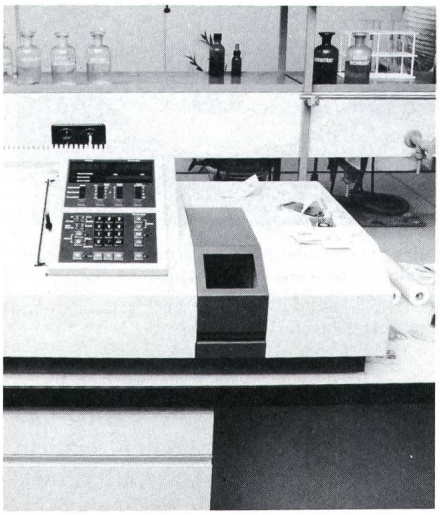


Fig. 5 IR-Spektrograph

Zuordnung der Absorptionen im IR-Spektrum des Polyäthylens Tabelle I

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
2959	CH_3
2925	CH_2
2874	CH_3
2835	CH_2
2025	Kombinations-Schwingung
1890	Kombinations-Schwingung
1740–1700	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}H-$
1640	$-C=C-$
1470	CH_2
1460	CH_2
1456	CH_3
1375	CH_3
1365	CH_2
1350	CH_2
1303	CH_2
1080	CC
1065	CC
990	$RCH=CH_2$
965	C=C trans
908	$R-CH=CH_2$
892	CH_3
888	$RRC=CH_2$
731	CH_2
721	CH_2

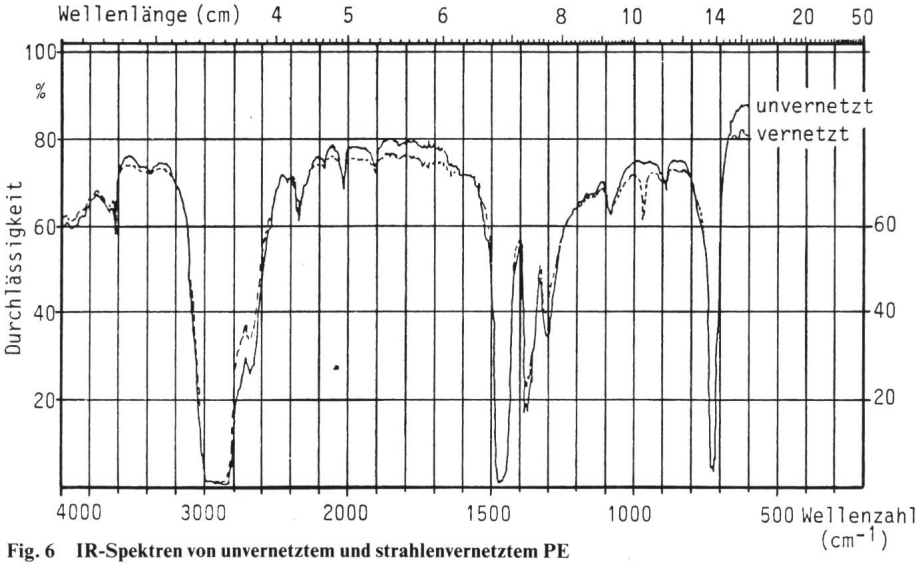


Fig. 6 IR-Spektren von unvernetztem und strahlenvernetztem PE

Es ist deshalb interessant zu prüfen, ob es mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelingt, an kleinen Probemengen (10...50 mm^3) in kurzer Zeit (etwa 10 min), den Vernetzungsgrad gut reproduzierbar zu ermitteln. Figur 5 zeigt einen kompakt gebauten IR-Spektrographen im Einsatz.

5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen an PE-Isolation

IR-Spektren von Polyäthylenen (PE) sind relativ einfach im Vergleich zu anderen Kunststoffen. Figur 6 zeigt IR-Spektren von unvernetztem und strahlenvernetztem PE. Bei jedem Vernetzungsprozess (peroxidisch, silanvernetzt strahlenvernetzt) wird in komplizierten Reaktionsmechanismen einerseits vernetzt, anderseits abgebaut und gleichzeitig verzweigt. Die Reaktionsprodukte lassen sich im IR-Spektrum in verschiedenen Absorptionsbändern beobachten. Die Zuordnung der verschiedenen Molekülgruppen zur Wellenzahl ist in Tabelle I angegeben. Figur 6 zeigt deutlich, wie besonders bei Wellenzahlen 1750–1700 cm^{-1} und bei 1000–800 cm^{-1}, die den Carbonyl- und Doppelbindungen zuzuordnen sind, die Spektren sich ändern. Die IR-Spektren von drei unterschiedlich stark vernetzten PE-Proben zeigt Figur 7. Die Intensität des Absorptionsbandes der Transvinylgruppe (965 cm^{-1}) nimmt mit der Bestrahlungsdosis markant zu und eignet sich deshalb besonders gut als Massstab für die Vernetzung. Zur Auswertung der spektroskopischen Messungen ist ferner die Verwendung einer Bezugsgrös-

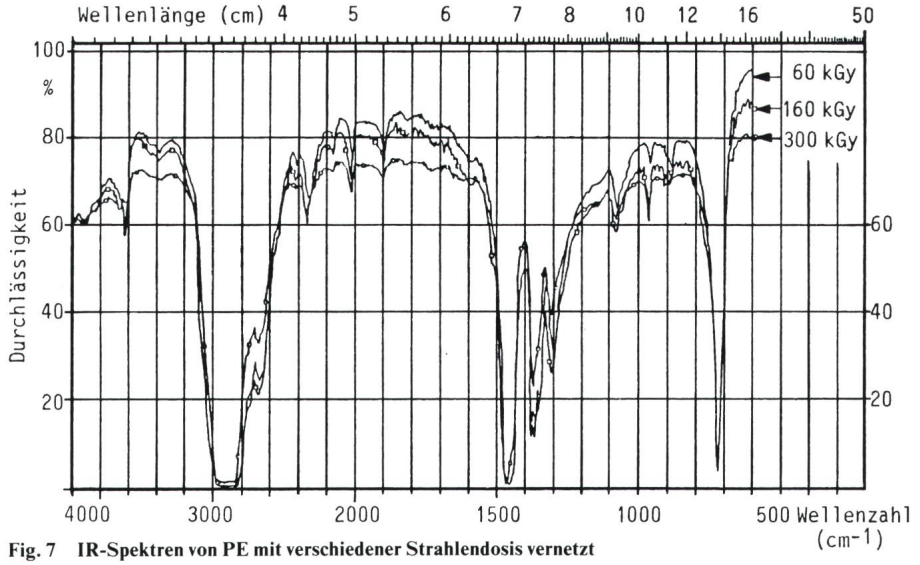


Fig. 7 IR-Spektren von PE mit verschiedener Strahlendosis vernetzt

1 Gy = 1 Gray = 100 rad 100 kGy = 10 Mrad

Extinktion pro mm Schichtdicke bei unterschiedlicher Dosis Tabelle II

Dosis (kGy)	Extinktion E_{2025} (cm^{-1})	Schichtdicke (mm)	Extinktion pro mm Schichtdicke (cm^{-1}/mm)
201	0,025	0,090	0,277
259	0,045	0,165	0,273
324	0,040	0,144	0,278
384	0,027	0,095	0,284
456	0,040	0,145	0,276

Extinktionsquotient E′, Gel-Gehalt (%), Wärmedehnung und Quellwert in Abhängigkeit der Strahlendosis Tabelle III

Dosis kGy	Strahlspannung MV	Plattendicke mm	Quotient E' $E' = \frac{E_{965}}{E_{2025}}$	Gel-Gehalt %	Wärmedehnung %	Quellwert
67	2,45	6,0	0,47	38,0	–	–
134	2,45	6,0	–	63,0	–	–
201	2,45	6,0	1,12	71,8	–	–
259	2,45	6,0	1,19	76,0	–	–
324	2,45	6,0	1,46	80,3	–	–
384	2,45	6,0	1,58	83,4	–	–
456	2,45	6,0	1,97	84,8	–	–
520	2,45	6,0	–	89,9	–	–
44	1,25	1,0	0,35	40,1	> 200	20,3
88	1,25	1,0	0,55	62,8	> 200	10,2
132	1,25	1,0	0,77	71,4	135	8,1
176	1,25	1,0	0,98	77,1	–	5,9
220	1,25	1,0	1,05	79,9	45	5,4
264	1,25	1,0	1,38	82,9	35	4,7
308	1,25	1,0	1,42	84,0	25	4,3
342	1,25	1,0	1,67	85,0	15	3,9
0	1,25	1,0	0,074	–	–	–

se (Referenzpeak) zweckmässig. Für PE ist hierzu die Absorption im Band 2025 cm^{-1} gut geeignet, da sie eindeutige Werte liefert und mit der Vernetzung wenig ändert.

Um die IR-spektroskopische Methode quantitativ einsetzen zu können, müssen folgende Punkte geklärt werden:

- Ist die Absorptionsintensität (Extinktion) des Referenzpeaks, bezogen auf die Schichtdicke, bei unterschiedlicher Bestrahlungsdosis konstant? Wenn ja, wird die Messung erleichtert, weil dann zu Messzwekken nicht identische Schichtdicken gefordert werden müssen. Tabelle II stellt Messwerte bei verschiedener Bestrahlungsdosis zusammen; der Quotient liegt zwischen 0,27 und 0,28 und kann als konstant angenommen werden.
- Besteht ein Zusammenhang zwischen Bestrahlungsdosis, Gelgehalt und Extinktionsquotient (E')? Hierbei stellt E' das Verhältnis zwischen der Extinktion des Transvinyl-Absorptionsbandes von 965 cm^{-1} und dem Referenzband von 2025 cm^{-1} dar. Auch soll ein eventueller Einfluss der Bestrahlungsspannung auf den Quotient E' ermittelt werden.

In Tabelle III sind Messwerte zusammengestellt, und die Figuren 8 und 9 stellen die Abhängigkeit dar. Aus Figur 8 ist ersichtlich, dass der Quotient E' bis zu einer Dosis von etwa 250 kGy nicht von der Strahlspannung abhängt; darüber wird ein leichter Ein-

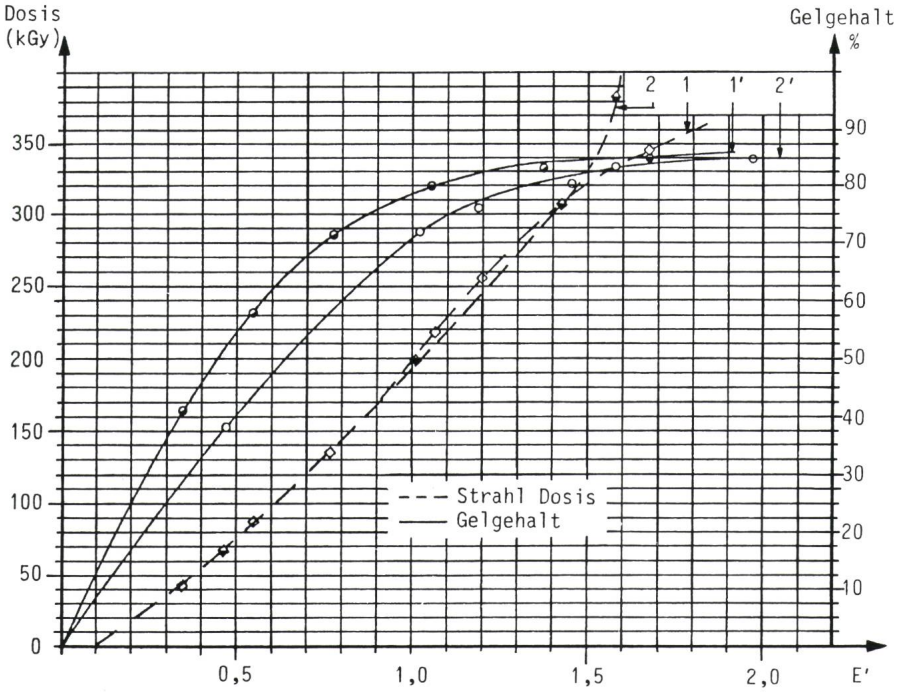


Fig. 8 Gelgehalt und Strahlendosis in Abhängigkeit des Extinktionsquotienten E′

1 Bestrahlungsspannung 2,45 MV 2 Bestrahlungsspannung 1,25 MV
1′ Plattendicke 6 mm 2′ Plattendicke 1 mm

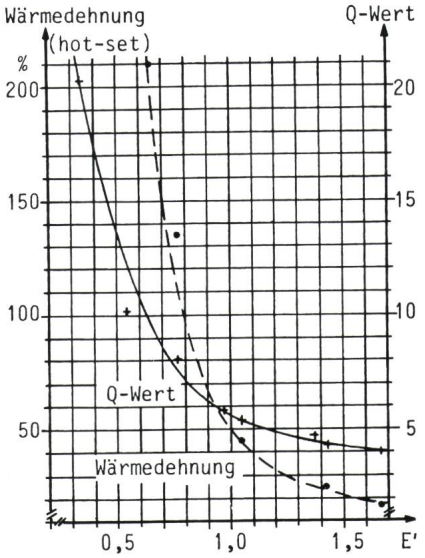


Fig. 9 Wärmedehnung und Quellwert in Abhängigkeit des Extinktionsquotienten E′

Bestrahlungsspanung 1,25 MV
Plattendicke 1 mm

fluss festgestellt. Der Grund liegt im oxidativen Abbau, der bei dünnen Plättchen wegen des relativ stärkeren Luftkontaktes (bezogen auf die Volumeneinheit) grösser ist.

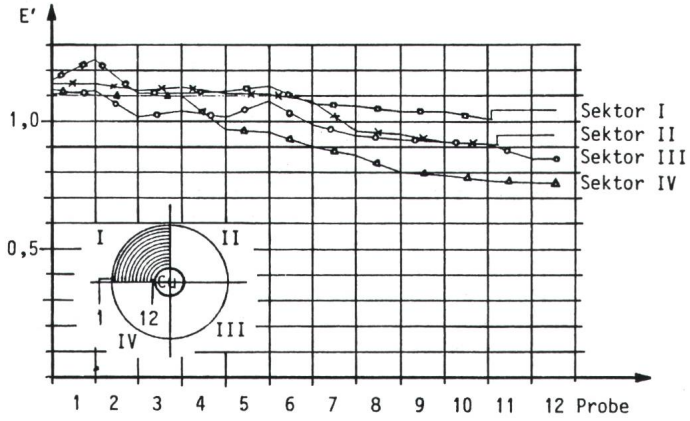
Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen lässt sich folgendes zusammenfassen:

- Der Extrinktionsquotient (E') lässt sich bei allen Proben gut reproduzieren, wobei E' das Verhältnis zwischen der Extinktion des Transvinyl-Absorptionsbandes von 965 cm^{-1} und dem Referenzband von 2025 cm^{-1} darstellt.
- Der Extinktionsquotient (E') und der Vernetzungsgrad sind bei PE korrelativ.
- Mit Hilfe von Eichkurven kann vom Extinktionsquotienten E' auf Wärmedehnung (hot-set), Gelgehalt und Quellwert geschlossen werden.

5.2 Anwendung der IR-Methode am Beispiel eines HSP-PE-Kabels

Figur 10 zeigt als Beispiel Messwerte, die an einem 20-kV-HSP-Kabel ermittelt wurden. Von einer dünnen Scheibe, in 4 Sektoren geteilt, konnte schichtweise mit Hilfe der beschriebenen IR-Methode der Extinktionsquotient (E') bestimmt werden. Er nimmt von aussen (Probe Nr. 1) nach innen (Probe Nr. 11 bzw. 12) bei allen Ausschnitten ab. Dies bedeutet, dass der Vernetzungsverlauf von aussen nach innen eine abnehmende Tendenz zeigt.

Fig. 10
Extinktionsquotienten, ermittelt an Proben aus dünnem Abschnitt eines 20-kV-HSP-Kabels



Diese Beobachtung stimmt mit dem Ergebnis der Messung von Q-Werten aus den gleichen Proben überein.

Der tiefste Wert (Sektor 4, Probe 12) entspricht einer Wärmedehnung von etwa 120%, der höchste Wert (Sektor 1, Probe 2) einer Dehnung von 45%.

Die IR-Methode liefert mit relativ wenig Zeitaufwand eine recht detaillierte Auskunft über die Vernetzungsdichte. Die Probemenge liegt mit 0,01...0,05 g um etwa eine Grössenordnung unter der in praktischen Messungen benötigten Menge zur direkten Bestimmung des Q-Wertes oder des Gelgehaltes. Die deutliche Reduzierung der Untersuchungsdauer zur Bestimmung des Vernetzungsgrades auf etwa 10 min von der Probeentnahme bis zum Ergebnis wird für die Fertigungskontrolle von besonderer Bedeutung sein.

Literatur

[1] Méthodes d'essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (mélanges élastomères et thermoplastiques). Publication de la CEI 540, deuxième édition, 1982.

[2] Sicherheitsvorschriften des SEV: Prüfbestimmungen für isolierte Leitungen. Publikation des SEV 1080. 1986.

[3] *H.U. Voigt:* Über den Vernetzungsgrad von VPE und die Problematik seiner Messung. Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 29(1976)1, S. 17...24.

[4] *B.W. Weber:* Das Sioplaskabel, ein vernetztes Polyäthylenkabel. Bull. SEV/VSE 69(1978)2, S. 62...66.

[5] *L. Sachs:* Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden. 6. Auflage. Berlin/Heidelberg, Springer-Verlag, 1984.

[6] Rohre aus vernetztem Polyäthylen (VPE), Allgemeine Güteanforderungen. Prüfung. DIN-Entwurf 16892/09.82.