

Lucyna HEMKA¹

Metody badań oddziaływania promieniowania UV na materiały elektroinstalacyjne

W referacie omówiono dotychczas stosowane metody badań nad destruktywnym działaniem nadfioletu na materiały oraz wstępne założenia nowej metody badawczej prowadzące do znacznego skrócenia cyklu badań.

1 WSTĘP

W trakcie prac badawczych związanych z elektrycznymi źródłami światła i promieniowania stwierdzono występowanie w większości z nich składowej nadfioletowej. Z kolei zjawiskiem powszechnie znanym jest silny, destruktywny wpływ tego promieniowania, zwłaszcza z zakresu krótkofalowego tzw. UVC (200 – 280 nm), na materiały (zmatowienie i złuszczenie elementów optycznych, odbarwienia lakierów i farb, kruszenie i proszkowanie materiałów izolacyjnych).

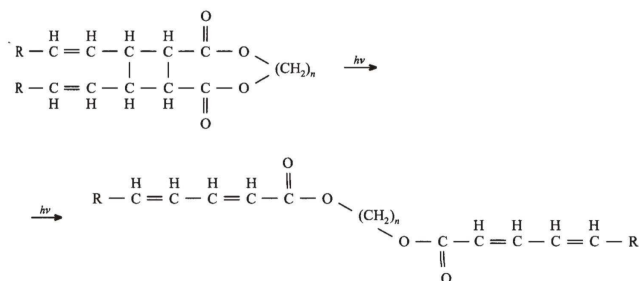
W wielu dziedzinach życia takich jak elektrotechnika, budownictwo, medycyna, higiena, poligrafia, czyli wszędzie tam, gdzie występuje promieniowanie UV bądź jako użyteczne (np. oprawy bakteriobójcze) bądź jako emisja uboczna (oddziaływanie składowej ultrafioletowej promieniowania słonecznego, emisja niepożądanego promieniowania ze sztucznych źródeł światła itp.) istnieje rosnące zapotrzebowanie na badania określające stopień odporności materii na działanie promieniowania optycznego z zakresu (200 – 400 nm).

2 Charakterystyka procesów oddziaływania fotonów UV na materiały

Działanie promieniowania UV na materię związane jest z procesami fotolizy tzn. rozszczepienia (rozrywania) wiązań chemicznych na skutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

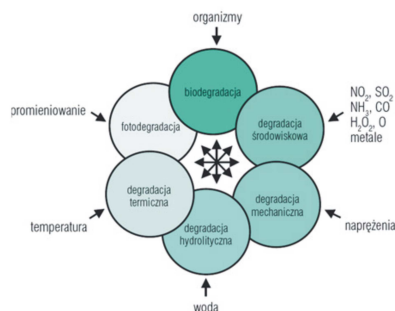
Powoduje to pęknięcie wiązań chemicznych i powstanie dwóch związków posiadających po jednym niesparowanym elektronie, co stymuluje powstawanie bardzo reaktywnych wolnych rodników. Reagują one z innymi związkami powodując wytworzenie nowego związku i kolejnego wolnego rodnika. W wyniku kilku takich reakcji na zakończenie łańcucha zachodzi reakcja utleniania tzn. przyłączenia tlenu do atomu jakiegoś pierwiastka. Z naukowego punktu widzenia proces utleniania jest jednoznaczny z procesem starzenia się danego materiału.

¹ Instytut Elektrotechniki, 04-703 Warszawa ul. Pożaryskiego 28, e-mail: l.hemka@iel.waw.pl



Rys. 1. Fotopolimeryzacja i fotochemiczna degradacja polimerów

Reakcje rodnikowe prowadzą do szeregu różnych zmian w budowie chemicznej materiału, np. w przypadku tworzyw sztucznych do: pęknięcia łańcucha, powstawania łańcuchów bocznych, pojawienia się nowych grup funkcyjnych, najczęściej kwasowych bądź nadtlenkowych i sieciowania łańcuchów. Wszystkie te przemiany wywołują znaczne zmiany parametrów technicznych tworzywa. Traci ono zdolności plastyczne, staje się bardziej kruche, łatwiej pęka, rozrywa się, traci transparentność, zmienia zabarwienie itp.



Rys. 2 Różnorodność procesów powodujących degradację polimerów (starzenie się polimerów)

Oczywiście źródeł powstawania rodników w tworzywie pod wpływem pochłonięcia kwantu promieniowania może być znacznie więcej. Mogą to być także np. środki pomocnicze, niewygaszony katalizator polimeryzacji, jony metaliczne, samodestrukcja tworzywa wynikająca z reaktywności polimeru (polimeryzacja jako reakcja łańcuchowa nie ulega zakończeniu a jedynie wyhamowaniu).

3 Metody badań oddziaływania promieniowania na materiały

W warunkach naturalnych proces zmian chemicznych w materiałach zachodzi w ciągu kilku lat ekspozycji w warunkach atmosferycznych. W badaniach laboratoryjnych stwarza się warunki przyspieszające naturalne procesy starzeniowe w celu uzyskania informacji na temat trwałości materiału w ciągu jak najkrótszego czasu.

Dobór parametrów przyspieszonego starzenia w sposób zapewniający jak najlepszą korelację z wynikami starzenia w warunkach naturalnych jest poważnym problemem i wymaga spełnienia szeregu warunków. Jedną z najpowszechniej stosowanych metod przyspieszonego starzenia jest naświetlanie badanych próbek za pomocą promienników nadfioletu w zmiennych ściśle określonych warunkach środowiskowych. Dane literaturowe dotyczące korelacji uzyskanych w laboratorium wyników pomiarów z wynikami uzyskanymi w wyniku starzenia w warunkach naturalnych nie są jednoznaczne i wykazują zależnie od badanego materiału albo bardzo dobrą korelację albo znaczne rozbieżności między starzeniem przyspieszonym a tym uzyskanym w warunkach naturalnych.

Badania wpływu warunków środowiskowych na materiały przeprowadza się w zasadzie dwiema metodami. Pierwsza z nich bazuje na aparaturze laboratoryjnej wyposażonej w niezbędne czynniki symulujące warunki naturalne.

Ponieważ do procesu starzenia materiału w warunkach naturalnych przyczyniają się jednocześnie działające: promieniowanie, temperatura i wilgotność, więc aparatura do prób odpornościowych symuluje wszystkie trzy czynniki.

Badane próbki poddawane są działaniu promieniowania UV, temperatury oraz wilgoci w celu określenia stopnia zmian w ich właściwościach. Właściwości eksponowanych próbek są porównywane z właściwościami nie eksponowanych próbek przygotowanych z tego samego wyrobu w identycznych warunkach lub z próbkami, których właściwości w wyniku zniszczenia są znane. Oczywiście warunki środowiskowe stworzone w komorze tylko w sposób przybliżony odpowiadają warunkom naturalnym, dlatego też wyniki badań uzyskane tą drogą mogą różnić się od tych uzyskanych z ekspozycji w warunkach naturalnych

Druga metoda opiera się na wykorzystaniu bezpośredniego działania czynników atmosferycznych. W metodzie tej badane próbki eksponuje się na bezpośrednie działanie światła dziennego. Po upływie wymaganego czasu próbkę usuwa się z ekspozycji i bada zmiany własności optycznych, mechanicznych lub innych.

Niestety metoda bezpośredniej ekspozycji silnie uzależnia uzyskiwane wyniki od warunków klimatycznych, pór roku itp. czynników. Stwierdzono, że nawet wyniki badań prowadzonych dłużej niż 24 miesiące nie są w pełni miarodajne, ponieważ mogą wykazywać np. tzw. efekt pory roku, w której rozpoczęto ekspozycję.

W metodzie tej rozróżnia się trzy sposoby prowadzenia badań:

- ekspozycji na działanie promieniowania słonecznego, polegająca na bezpośredniej ekspozycji w naturalnych warunkach atmosferycznych (metoda A);
- ekspozycja polegająca na pośrednim działaniu promieniowania słonecznego przez zmodyfikowanie jego rozkładu widmowego za pomocą szkła, w celu symulowania starzenia się tworzyw sztucznych za szybą okna budynku lub środka transportu (metoda B);

- ekspozycja na działanie promieniowania słonecznego wzmocnionego za pomocą zwierciadeł Fresnela, w celu przyspieszania działania warunków atmosferycznych (metoda C).

Urządzeniem służącym do ekspozycji jest odpowiednia drabinka do badań, wykonana z obojętnego materiału, który w żaden sposób nie wpływa na wyniki badań.

Czas trwania ekspozycji jest dobrany do metody i tak:

Metoda C – 2; 3; 4 tygodnie;

Metoda A, B, C – 1; 3; 6; 9 miesięcy;

Metoda A i B – 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 lat.

Oceny dawkowania promieniowania wykonuje się na różne sposoby:

- instrumentalnie przez mierzenie natężenie napromienienia i całkowanie w celu otrzymania dawkowania światła w czasie;
- poprzez ocenę wzorców fizycznych, które zmieniają barwę lub inne właściwości podczas ekspozycji na działanie promieniowania, gdzie stopień zmiany określa dawkowanie promieniowania

Tab. 1. Typowe wartości średniego rocznego napromienienia w klimacie podzwrotnikowym

<i>Napromienienie w MJ/m²</i>		<i>Czas ekspozycji</i>
<i>Słoneczne</i>	<i>UV</i>	<i>1 rok</i>
6280	308	

4 Laboratoryjne źródła światła najczęściej używane w komorach do prób odpornościowych materiałów

Jednym z najpopularniejszych źródeł promieniowania UV są łukowe lampy ksenonowe. Emitują one promieniowanie w bardzo szerokim zakresie widmowym: od nadfioletu poprzez obszar światła widzialnego aż do podczerwieni. Niestety, ponieważ lampy te emitują duże ilości energii promienistej z zakresu nie występującego w widmie słonecznym tzn. promieniowania UVC, więc w celu symulowania bezpośredniej ekspozycji w warunkach naturalnych (światło słoneczne – metoda pomiarów A) promieniowanie tej lampy musi być filtrowane.

Z kolei w celu symulacji światła słonecznego przechodzącego przez szybę okienną (metoda pomiaru B) należy używać filtrów przeznaczonych do redukcji natężenia promieniowania również w podzakresie UVB (poniżej 320 nm).

W przypadku stosowania lamp ksenonowych pożądane jest również stosowanie filtrów redukujących nieaktywną energię z obszaru podczerwieni, gdyż powoduje ona degradację termiczną materiałów, czego nie obserwuje się w warunkach ekspozycji rzeczywistej w warunkach naturalnych.

Charakterystyki promieniste łuku ksenonowego i optyczne stosowanych filtrów ulegają zmianom na skutek starzenia, muszą być więc kontrolowane i w odpowiednim momencie wymieniane.

Natężenie promieniowania lampy ksenonowej użytej do prób odpornościowych powinno wynosić 550W/m² w zakresie widmowym 210 – 800 nm

Innym źródłem stosowanym w badaniach narażeniowych materiałów promieniowaniem UV są lampy fluorescencyjne – promienniki UV. Luminofor stosowany w tych lampach musi być tak dobrany, aby emisja promieniowania lamp w zakresie widmowym poniżej 400 nm wynosiła 80% całkowitej energii promienistej emitowanej przez lampę. Zgodnie z odnośnymi normami rozróżnia się dwa typy lamp fluorescencyjnych:

- lampa typu I, której energia promienista poniżej 300 nm stanowi mniej niż 10% całkowitej emisji. Lampy te zwykle nazywa się lampami UV-A (rys. 2);
- lampa typu II, której energia promienista poniżej 300 nm stanowi więcej niż 10% całkowitej emisji. Lampy te zwykle nazywa się lampami UV-B (rys.3).

Badane materiały wystawia się na działanie lamp fluorescencyjnych UV w regulowanych warunkach środowiskowych. Zalecenia dokumentów normatywnych dotyczących rozkładu promieniowania UV w poszczególnych podzakresach widmowych dla lamp fluorescencyjnych przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2.

<i>Zakres widmowy [nm]</i>	<i>Typ I maksimum emisji przy 340 nm</i>	<i>Typ I maksimum emisji przy 351 nm</i>	<i>Typ II maksimum emisji przy 313 nm</i>
<270	0	0	0
270 do 300	0,1	0	5,2
301 do 320	3,0	0,8	13,1
321 do 360	25,1	22,6	12,1
361 do 400	11,0	12,7	1,1

5 Opis przykładowego eksperymentu

Jako przykład zastosowania naświetlania próbek promieniowaniem UV może posłużyć badanie próbek farb w komorze klimatycznej typu QUV. Komora została wyposażona w promienniki UV – lampy fluorescencyjne o widmie emisyjnym z maksimum 313 nm, 340 nm i 351 nm. Badane próbki poddawano w sposób ciągły ekspozycji na działanie promieniowania UV. Płytki nawilżano wg cyklu 16 h UV/8 h kondensacji. W celu uwzględnienia wszystkich istotnych parametrów podczas trwania badania obok próbek badanych narażeniu poddawano także płytki porównawcze.

Wg założeń odnośnych norm, jeżeli zainteresowane strony nie postanowiły inaczej czas trwania testu zależy od rodzaju badanego materiału. W przypadku farb alkidowych zalecane jest narażenie przez 250 godz. (10 dni).

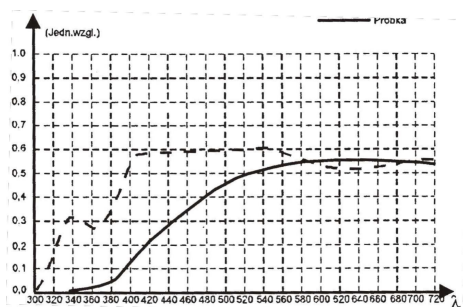
Powłoki z tworzyw sztucznych na drutach i cewkach wymagają 2000h narażenia (12 tygodni), a materiały budowlane 5000 godz.

W omawianym przypadku ustalono rodzaj zmian powłoki. A mianowicie chodziło o ustalenie czasu, po którym dojdzie do jednolitej zmiany badanej powłoki. Zmiany takie zdefiniowane jako zniszczenia klasy 2 (słaba zmiana, ale dostrzegalna gołym okiem) zaobserwowano po 500 h narażenia.

6 Przykłady destruktywnego oddziaływania promieniowania UV na materiały

W codziennej praktyce polegającej na badaniu źródeł promieniowania emitujących w mniejszym lub większym zakresie promieniowanie UV zaobserwowano destruktywne oddziaływanie tegoż promieniowania na materiały elektroinstalacyjne (izolacje, powłoki z tworzyw sztucznych) oraz elementy optyczne w przyrządach pomiarowych.

Najszybciej destruktywne zmiany obserwuje się w przypadku szkła. Promieniowanie UV oddziałując ze szkłem wywołuje tzw. efekt solaryzacji tj zmian wartości widmowego współczynnika przepuszczania. Efekt ten w przypadku krótkofalowego wysokoenergetycznego promieniowania UVC obserwuje się nawet już po kilku godzinach. Wyniki zmian w wartościach widmowego współczynnika przepuszczania przedstawia rys. 3.



Rys 3. Efekt zmian widmowego współczynnika przepuszczania szkła optycznego pod wpływem oddziaływania promieniowania UV

Oddziaływanie promieniowania UV na izolację przewodów elektrycznych oraz elementy z tworzyw sztucznych prowadzi do początkowej zmiany zabarwienia, następnie pękania i kruszenia się tworzywa i w efekcie do jego całkowitego zniszczenia. Powoduje to znaczne obniżenie bezpieczeństwa, czy wręcz stwarza zagrożenie porażenia prądem elektrycznym.

Dotychczasowe badania prowadzone wg metod przedstawionych w niniejszym opracowaniu pozwalają poznać skutki takiego działania. Ale długotrwałość prowadzenia badań jest ich poważnym mankamentem. Aby znaleźć rozwiązanie tego problemu w zespole badawczym Instytutu Elektrotechniki podjęto próbę wykorzystania w badaniach odpornościowych wysokoenergetycznego promieniowania promieniowania UVC zamiast dotychczas wykorzystywanego UVA i UVB, oraz znalezienia korelacji pomiędzy skutkami a czasem oddziaływania tych trzech podzakresów UV (dla porównania energia fotonu UVA $E_{365}=3,4\text{eV}$, fotonu UVB $E_{313}=4\text{eV}$ a UVC $E_{253,7}=4,9\text{eV}$). Badania są w toku i pierwszych wyników możemy spodziewać się w ciągu najbliższego roku.

7 Podsumowanie

- Promieniowanie UV silnie oddziałuje z materiałami powodując zmiany ich parametrów technicznych oraz wpływając na obniżenie bezpieczeństwa ich użytkowania;
- Stosowane na dzień dzisiejszy metody badań odporności materiałów na destruktywne działanie UV dają wyniku o różnym stopniu wiarygodności i ich przeprowadzenie z reguły wymaga bardzo długich okresów czasu;
- Próba opracowania nowej metody badawczej z wykorzystaniem do prób odpornościowych promieniowania UVC wydaje się być możliwością, rozwiązującą szereg problemów związanych z badaniami starzeniowymi materiałów.

8 Bibliografia

1. Polska Norma PN79/T – 06588. *„Promieniowanie nadfioletowe. Nazwy, określenia, jednostki”*.
2. Norma DIN 5031 Teil 10 *„Strahlungphysik im Optischen Bereich und Lichttechnik”*.
3. Katalog firmy Ultra Light *„UV – Radiation-Sensor UVS1000: Selective Spectral Sensors for Optimal Monitoring and Control of your Curing Process”*;
4. PN-EN ISO 4892 – 2 *„Tworzywa sztuczne. Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła” cz.2 Źródła ksenonowe o wyladowaniu łukowym*.
5. PrPN-ISO 11507 *„Farby i lakiery. Ekspozycja powłok lakierowych na sztuczne działanie atmosferyczne. Ekspozycja na promieniowanie fluorescencyjne UV i wodę”*.
6. R.M. Fischer *SAE Technical Paper Series*, No 84 1022 (1984).
7. P.J. Brennon *„Plastics Comprising”* III/IV 1987.
8. P.Hruszka, W.Kędziora *„Badania zmian barwy kształtek rynny z PCV-u pod wpływem przyśpieszonego starzenia”* materiały konferencyjne III Krajowe Sympozjum Kolorymetryczne Spała 1999r.
9. Pn-ISO 4628-1 1999 *„Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określenie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia*.

„Methods of testing the action of ultraviolet radiation on the materials”

The paper discusses up to now applied methods testing the resistance of materials to the action of ultraviolet radiation and mention on the new method enabled shortening time of testing.