

УДК 544.032.4;621.315.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАЛЬНОЙ БРОНИ КАБЕЛЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПВХ ПЛАСТИКАТА ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ

В.С. Ким, О.А. Анисимова, В.М. Аникиенко, Ю.М. Анненков

Томский политехнический университет
E-mail: kim_vs@rambler.ru, kim_vs@elti.tpu.ru

Проведено экспериментальное исследование изменения механических свойств кабельного поливинилхлоридного пластика в процессе теплового старения на образцах материала оболочки кабелей КВВГ, КВБбШв, АКВВГ и АКВБбШв. Показано, что наличие стальной брони в конструкции кабеля приводит к ускорению деградации механических свойств пластика. Предложен механизм, описывающий процесс старения пластика в присутствии брони, который состоит из двух стадий: конденсация паров пластификатора и воды на поверхности лент брони, с последующим охрупчиванием внутренней поверхности оболочки, образованием и прорастанием трещин.

Ключевые слова:

ПВХ пластикат, тепловое старение, механические свойства, старение оболочки кабеля.

Введение

Надежность работы электротехнических устройств во многом зависит от надежности кабельных изделий. Поливинилхлоридные (ПВХ) пластикаты широко применяются в качестве материала изоляции и оболочки при производстве кабелей на низкое и среднее напряжение. В России ПВХ пластикаты занимают второе место по объему производства, уступая лишь композициям на основе полиэтилена [1]. Влияние внешних факторов приводит к ухудшению свойств материала оболочки и изоляции в результате старения, а, в конечном счете, ведет к снижению эксплуатационной надежности кабеля.

Исследования старения ПВХ пластикатов [2–4] показали, что изменение окраски, электрических и механических свойств ПВХ пластика в ходе теплового старения связано с различными процессами, протекающими в материале с разной интенсивностью в зависимости от температуры старения и состава пластика. Эти процессы можно разделить на физические, связанные с изменением состава пластика в результате диффузии и испарения его компонентов, главным образом — пластификатора, и химические процессы окисления, термодеструкции и сшивания макромолекул ПВХ. На первом этапе старения, который может длиться от 100 до 1000 ч. в зависимости от условий старения, преобладающим является процесс диффузии и испарения пластификатора. На более поздних стадиях, ухудшение свойств материала связано с ослаблением действия стабилизаторов, что приводит к сшиванию материала и деструкции его макромолекул.

На все процессы, протекающие в полимерах при тепловом старении, оказывают влияние такие элементы кабельного изделия, как токопроводящая жила (ТПЖ), броня, экран, оплетка и т. п. Влияние различных элементов конструкции кабеля на процессы старения материала изоляции и оболочки в настоящее время изучено недостаточно [5]. Так, в [6, 7] показано, что в отличие от результатов испытаний образцов ПВХ, в образцах кабеля

существенную роль играет диффузия пластификатора между изоляцией и оболочкой. Взаимная диффузия ведет к неоднородному распределению пластификатора по объему материала.

В [8] было показано, что стальная броня оказывает существенное влияние на механизм старения ПВХ оболочки кабеля. В данной работе представлены результаты исследования изменения механических характеристик ПВХ пластика оболочек бронированных кабелей и кабелей без брони в процессе теплового старения.

Методика проведения испытаний

Для исследования были отобраны промышленные образцы контрольных кабелей с медной ТПЖ, марок КВВГ 4х2,5-0,66 и КВБбШв 4х2,5-0,66, отличающиеся наличием стальной оцинкованной брони, а также аналоги этих кабелей с алюминиевой ТПЖ: АКВВГ 4х2,5-0,66 и АКВБбШв 4х2,5-0,66 (ГОСТ 1508-78). Выбор этих марок кабелей позволяет оценить роль стальной брони и материала ТПЖ в процессе старения. Изоляция и оболочка выполнены из ПВХ пластика: внешняя оболочка — из пластика О-40, внутренняя — из вторичного пластика, изоляция — из пластика И40-13А. Необходимо отметить, что все образцы кабелей соответствуют существующим стандартам, прошли контрольные испытания и не являются дефектными. На рис. 1 представлена конструкция исследуемых кабельных изделий.

Старение образцов проводилось в соответствии с европейским стандартом IEC 8111-1-2. Образцы кабеля длиной 20 см были закреплены в печи на расстоянии не менее 2,5 см друг от друга. В [4] показано, что при температурах выше 120 °С в ПВХ пластиках доминирующими являются процессы деструкции и сшивания макромолекул. Рассматриваемые в работе марки кабелей имеют допустимую температуру нагрева жил 70 °С, поэтому деструкционный механизм не является основным для теплового старения этих кабелей. Выбор температу-

ры старения 100 °С позволяет, с одной стороны, заметно ускорить процесс старения оболочки и изоляции, а с другой — не искажает реальный механизм старения, связанный в первую очередь с диффузией пластификатора [2, 4, 7].

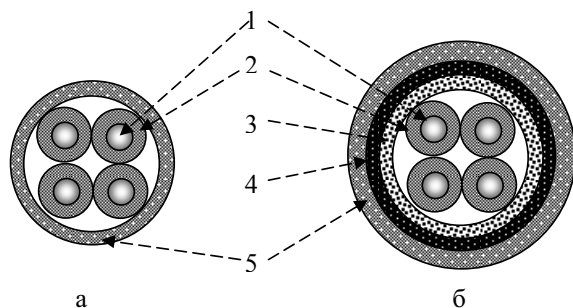


Рис. 1. Конструкция кабелей: а) КВВГ, АКВВГ и б) КВБбШв, АКВБбШв. Элементы конструкции: 1) медный или алюминиевый проводник; 2) изоляция; 3) внутренняя оболочка; 4) броня из стальных оцинкованных лент; 5) внешняя оболочка

Старение образцов проводилось в течение 600 часов. Согласно [7], при 100 °С наибольшая активность процессов диффузии пластификатора наблюдается в первую неделю старения. В течение первых 100 ч. образцы изымались через каждые 20 ч., а в дальнейшем — каждые 100 ч. После выемки из печи, для стабилизации кинетических процессов, образцы выдерживались в течение суток при температуре 20 °С перед проведением испытаний. После окончания старения неиспользованные образцы были выдержаны в печи при комнатной температуре в течение недели, проведена визуальная оценка результатов старения, и испытания механических свойств.

Согласно существующим представлениям [2–4, 6, 7] тепловое старение наиболее заметно сказывается на механических свойствах полимера. В данной работе проведены измерения прочности σ_r и удлинения при разрыве ε (в соответствии с BS EN 50396). Для этого, после старения образцов кабелей, стандартным ножом из оболочки вырубались лопатки с длиной рабочего участка 2 см и шириной 4 мм. Измерения механических характеристик проводились на разрывной машине ИР 5040-5 при скорости нагружения 100 мм/мин и предельной нагрузке 5 кН.

Обсуждение результатов

Полученные в работе результаты показывают, что наличие стальной брони в конструкции кабеля приводит к существенному изменению механизма старения ПВХ пластика оболочки. Через 40...80 ч. старения в образцах кабелей КВБбШв и АКВБбШв между броней и внутренней стороной внешней оболочки стал образовываться маслянистый конденсат коричневого цвета. После 100 ч. выделение конденсата происходило настолько активно, что жидкость капала с образцов на дно печи. К моменту окончания старения выделение конденсата происходило менее интенсивно, но не прекратилось.

Исходя из данных [7, 8] о старении ПВХ изоляции кабелей, можно предположить, что выделяющаяся жидкость представляет собой водный раствор пластификатора с частицами стабилизатора, наполнителя, HCl, и, возможно, олигомерными продуктами разложения. В образцах кабелей КВВГ и АКВВГ, конструкция которых не содержит брони, образование конденсата не наблюдалось.



Рис. 2. Появление следов конденсата на поверхности лент брони в ходе теплового старения при 100 °С

При разделке кабеля ленты брони отделялись. На рис. 2 можно видеть, как с течением времени в образцах кабелей КВБбШв и АКВБбШв образовывался конденсат. Видно, что образование конденсата начинается с осевой части ленты брони, примыкающей к внутренней поверхности внешней оболочки. По мере увеличения времени старения, конденсат распространяется на всю поверхность ленты.

На рис. 3 представлены фотографии боковых частей рабочего участка лопаток, вырубленных из образцов внешней оболочки кабеля КВБбШв для проведения механических испытаний. Для наглядности образцы изогнуты внутренней, соприкасающейся с броней, стороной наружу. Видно, что при старении внешняя и внутренняя части оболочки изменяются неодинаково. Внутренняя сторона становится более хрупкой, на ней появляются трещины, тогда как внешняя сторона оболочки сохраняет пластичность. С увеличением времени старения хрупкая область растет за счет пластичной, и трещины прорастают к внешней стороне оболочки кабеля. В то же время, в оболочках кабелей КВВГ и АКВВГ образование трещин не наблюдалось.

Наблюдение за образцами в ходе теплового старения показало, что на начальном этапе (вплоть до 350...400 ч) материал жилы (Cu или Al) не оказывает заметного влияния на изменение свойств материала и оболочки. Однако, к моменту завершения старения оказалось, что в оболочках кабелей АКВБбШв прорастание трещин происходит интенсивнее, чем в оболочках КВБбШв. После 500 ч старения оболочки кабелей АКВБбШв были покрыты сквозными трещинами настолько, что вырубить лопатки для проведения испытаний не удалось, тогда как только на одном образце КВБбШв, на внешней стороне оболочки появилась одна трещина размером 2...3 мм.

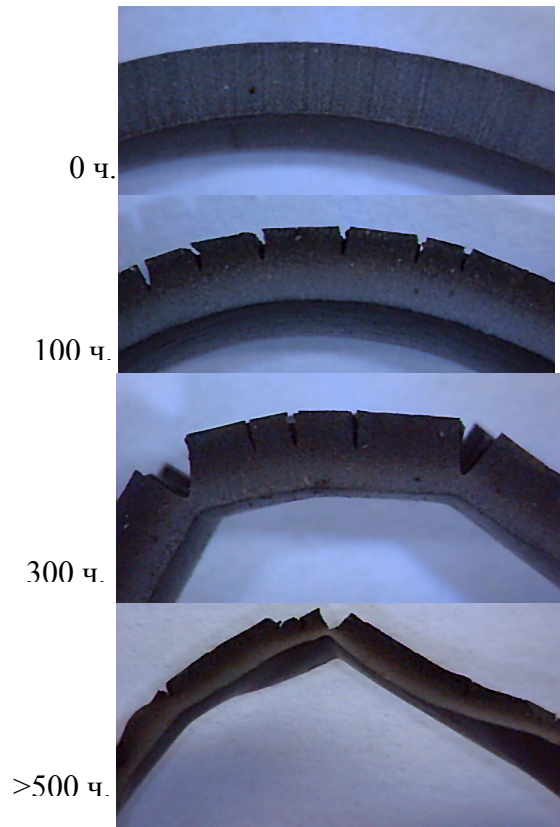


Рис. 3. Изменение пластичности образцов оболочки кабеля KVББШв от времени старения. Оболочки расположены вверх внутренней стороной

Результаты измерений относительного удлинения при разрыве ε и прочности на разрыв σ_p представлены на рис. 4. Для образцов ПВХ оболочек всех марок кабеля наблюдается монотонное снижение ε по мере старения, но скорость изменения ε заметно выше для бронированных кабелей. В то же время, прочность ПВХ оболочки кабелей без брони возрастает в течение времени старения, тогда как

прочность σ_p ПВХ оболочки бронированных кабелей быстро снижается.

Известно [2, 4, 7], что снижение пластичности ПВХ главным образом связано с уменьшением содержания пластификатора. Следовательно, большая скорость изменения ε для образцов оболочек бронированных кабелей показывает, что содержание пластификатора в оболочке бронированного кабеля уменьшается быстрее, чем в оболочке кабеля без брони.

Небольшое увеличение σ_p для образцов кабелей без брони связано с усадкой ПВХ пластика в результате испарения пластификатора и с частичным сшиванием макромолекул ПВХ. Быстрое уменьшение σ_p образцов ПВХ оболочки бронированных кабелей происходит из-за развития трещин во время теплового старения (рис. 3).

Различие начальных, до старения, значений ε и σ_p , полученных для ПВХ оболочек бронированных кабелей и кабелей без брони объясняется, по-видимому, технологическими причинами. А именно, наложение ПВХ пластика на броню приводит к быстрому охлаждению внутренней поверхности оболочки, из-за высокой теплопроводности стали. Это ведет к формированию неоднородной структуры по толщине оболочки, что может быть причиной наблюдаемого отличия величин ε и σ_p образцов ПВХ пластика одной и той же рецептуры, но вырубленных из оболочек бронированных кабелей и кабелей без брони.

Изменение механических свойств оболочек образцов кабелей без брони в целом не отличается от известных результатов старения образцов ПВХ пластикутов. Отличие скорости изменения ε и поведения σ_p оболочек бронированных кабелей свидетельствует о существенном изменении механизма старения, вызванном наличием брони в конструкции кабеля. Эти изменения связаны с образованием конденсата на поверхности брони. В обла-

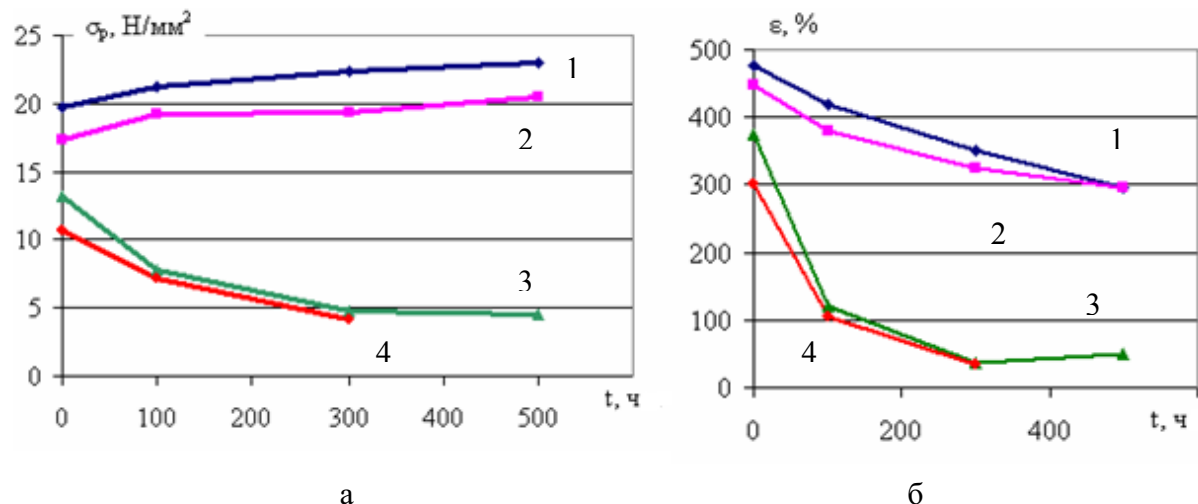


Рис. 4. Зависимости: а) прочности на разрыв σ_p и б) относительного удлинения при разрыве ε для образцов ПВХ оболочек кабелей KVВГ (1), АКВВГ (2), KVББШв (3), АКВББШв (4) от времени старения

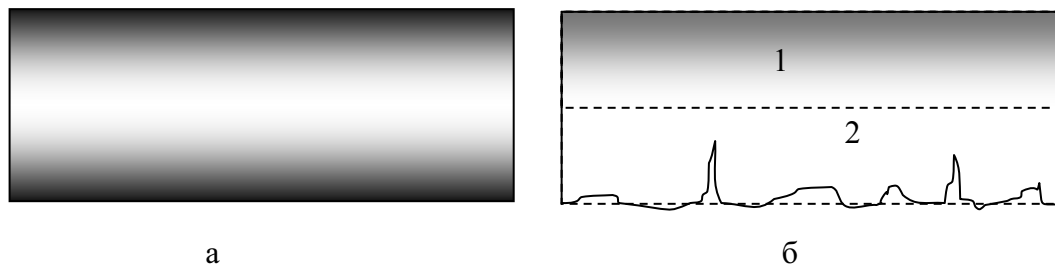


Рис. 5. Изменение ПВХ внешней оболочки бронированного кабеля при старении. Срез оболочки: а) до старения; б) после старения (1) наружная сторона оболочки; (2) сторона оболочки, примыкающая к броне

сти наиболее плотного прилегания ленты брони к внутренней поверхности оболочки создается максимальное давление паров пластификатора. Пары пластификатора смешиваются с влагой воздуха, и, находясь в условиях повышенного давления, конденсируются на поверхности ленты. Под действием пара, частицы наполнителя, другие неорганические и олигомерные компоненты вымываются из области оболочки, прилегающей к броне, и попадают в конденсат. По мере накопления, конденсат, в виде вязкой жидкости, выдавливается избыточным давлением к торцам образца. Происходит усадка оболочки, увеличивается свободное пространство между оболочкой и броней. В этом пространстве скапливается конденсат, который покрывает всю внешнюю поверхность лент брони, создавая непрерывный слой между броней и внутренней поверхностью оболочки кабеля. В результате этого процесса, в ПВХ оболочке образуются две области, схематично изображенные на рис. 5.

В наружной области (область 1, рис. 5), из-за процессов диффузии и испарения, возникает градиентное распределение пластификатора. Градиентному распределению концентрации пластификатора, а значит и температуры стеклования и модуля эластичности, способствует осесимметричная ориентация ПВХ пластиката, возникающая в результате экструзии. Во внутренней части оболочки (область 2, рис. 5), примыкающей к внешней поверхности брони, пластификатор, большая часть наполнителя и стабилизатора вымыты конденсатом. В этой области температура стеклования может стать меньше температуры старения, и область 2 перейдет в состояние хрупкого разрушения. В результате усадки материала, на поверхности области 2 образуются микротрещины, которые заполняются конденсатом. Происходит вымывание пластификатора из все более глубоких слоев области 2 оболочки кабеля, и микротрещины прорастают к поверхности оболочки вплоть до полного её разрушения.

Скорость протекания описанных процессов зависит от скорости изменения концентрации пластификатора, его распределения по объему оболочки и от степени усадки. Перечисленные факторы, в свою очередь, определяются температурой старения, надмолекулярной структурой и составом исходного ПВХ пластиката, конструктивными особенностями кабеля, технологическими режимами экструзии, влажностью и давлением окружающего воздуха и др.

Причины отличия скорости прорастания трещин в оболочках бронированных кабелей с алюминиевой и медной ТПЖ в настоящее время находятся в стадии изучения. Это может быть либо различие в материале ТПЖ, либо небольшие отличия в составе использовавшегося пластика и/или отклонения в технологических режимах при наложении оболочки кабелей. Однако, поскольку условия старения поддерживались одинаковыми для всех марок кабеля, а на образцах кабелей без брони не получено заметного влияния материала ТПЖ на старение оболочек, то причины, связанные с составом и технологическими режимами наложения ПВХ пластиката, представляются более вероятными. В любом случае, причины, приводящие к столь существенным изменениям скорости разрушения ПВХ оболочки бронированных кабелей, требуют тщательного изучения.

Заключение

Тепловое старение образцов кабелей КВВГ, АКВВГ, КВБбШв и АКВБбШв показало, что наличие брони из оцинкованных стальных лент существенно влияет на процессы старения ПВХ пластиката оболочки кабеля. При отсутствии брони, старение оболочки кабеля происходит в соответствии с хорошо известным механизмом теплового старения ПВХ пластиков [2, 4, 7]. Наличие брони изменяет механизм теплового старения, резко ускоряя процесс разрушения ПВХ пластиката.

Броня при термическом старении служит конденсатором паров пластификатора. Образующийся конденсат является агрессивной средой для оболочки кабеля, он вымывает из ПВХ пластиката наполнитель, стабилизатор, и способствует процессу деструкции молекул ПВХ. В результате, процесс старения начинается с внутренней стороны оболочки, примыкающей к поверхности брони.

В объеме оболочки образуются две области. Область, примыкающая к поверхности брони, сильно обеднена пластификатором и наполнителем. На начальном этапе эта область имеет небольшую глубину проникновения, но по мере старения она расширяется в сторону поверхности оболочки. Для этой области характерно хрупкое состояние и даже при незначительной усадке в ней происходит зарождение трещин. Поверхностная область оболочки содержит пластификатор в течение всего времени старения.

Концентрация пластификатора в поверхностной области оболочки изменяется от слоя к слою, увеличиваясь по мере приближения к внешней поверхности оболочки. Это приводит к градиентному изменению температуры стеклования ПВХ пластика и его модуля эластичности. Область градиентного распределения пластификатора уменьшается по мере старения материала. В результате, трещины, образовавшиеся во внутренней области на начальной стадии старения, прорастают и выходят на поверхность. Механические свойства материала быстро ухудшаются вплоть до разрушения оболочки.

Скорость разрушения внешней оболочки из-за образования трещин зависит от таких факторов, как температура старения, надмолекулярная структура и состав исходного ПВХ пластика, технологические режимы экструзии, влажность и давление окружающего воздуха и др. Все эти факторы опре-

деляют степень усадки материала при данных условиях и скорость диффузии пластификатора.

Необходимо подчеркнуть, что ускоренное старение ПВХ оболочки бронированных кабелей не является дефектом. Все образцы кабельных изделий соответствуют существующим стандартам. Причиной ускорения деградации ПВХ пластика оболочки при тепловом старении является наличие брони в конструкции кабелей. Этот фактор особенно существен для силовых кабелей, температура жилы которых может превышать 100 °С. В этом случае влиянием брони на старение ПВХ оболочки пренебрегать нельзя. Дальнейшие исследования взаимного влияния элементов конструкции кабеля при тепловом старении, совместимости материалов, позволят найти общие критерии заменяемости полимеров, улучшить эксплуатационные характеристики и надежность кабельных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миткевич А.С., Паверман Н.Г., Елагина А.Н. Кабельные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Тенденции развития в России // Кабели и провода. – 2007. – № 1. – С. 3–7.
2. Nedjar M., Boubakeur A., Bérroual A., Bourmane M. Thermal aging of polyvinyl chloride used in electrical insulation // Ann. Chem. Sci. Mat. – 2003. – V. 28. – P. 97–104.
3. Nedjar M., Bérroual A., Boubakeur A. Influence of thermal aging on the electrical properties of poly(vinyl chloride) // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – V. 102. – P. 4728–4733.
4. Ekelund M., Edin H., Gebbe U.W. Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables. Part 1: Mechanical and electrical performances // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – V. 92. – P. 617–629.
5. Барашков О.К. Некоторые критические замечания относительно методов предсказания сроков службы кабельных ПВХ-пластиков // КАБЕЛЬ – news. – 2008. – № 9. – С. 50–58.
6. Mikiya I., Kazukiyo N. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – V. 92. – P. 260–270.
7. Emanuelsson V., Simonson M., Gevert T. The effect of accelerated ageing of building wires // Fire and Materials. – 2007. – V. 31. – P. 311–326.
8. Аникеенко В.М., Анисимова О.А., Ким В.С. О влиянии стальной брони на старение ПВХ изоляции кабелей // КАБЕЛЬ – news. – 2008. – № 11. – С. 60–66.

Поступила 19.01.2009 г.