

на правах рукописи

Анисимова Ольга Александровна

**ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ КАБЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА
ПРОЦЕСС ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении Высшего профессионального образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Анненков Юрий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Строкин Николай Александрович;

доктор технических наук, профессор
Троян Павел Ефимович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «15» декабря 2010 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.10 при Государственном образовательном учреждении Высшего профессионального образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Государственного образовательного учреждения Высшего профессионального образования Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «15» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Кабышев А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одними из самых распространенных кабельных изделий являются кабели на низкое напряжение. От их эксплуатационных характеристик зависит работа электротехнического оборудования практически во всех отраслях промышленности. Существующие методы определения качества и надежности кабельного изделия базируются на определении надежности самого слабого материала в его конструкции – полимера. Традиционно, свойства материалов исследуются на лабораторно изготовленных образцах. Между тем, поведение полимерных материалов при эксплуатации зависит от конструкции кабеля. В рамках существующих на сегодняшний день методик испытаний невозможно учесть влияние элементов конструкции.

В частности, исследования электрического старения кабелей высокого напряжения ОАО «ВНИИКП» (Всероссийский научно-исследовательский институт кабельной промышленности) показали, что для учета влияния технологических факторов, старение изоляции необходимо проводить на образцах кабельных изделий. В настоящее время ОАО «ВНИИКП» проводит разработку оборудования и методики испытаний высоковольтных кабелей.

Для кабелей низкого напряжения основной причиной ухудшения свойств является тепловое старение. Считается, что при тепловом старении определяющую роль играет химическая структура полимера и состав полимерной композиции. При этом подразумевается, что конструкция кабеля и технология переработки полимеров на процессы теплового старения оказывают незначительное влияние и ими можно пренебречь.

Существующие стандарты не учитывают длительного повышения температуры окружающей среды. Таких, например, как летом 2010 года, когда средняя температура почти во всей европейской части России превышала 30 °С в течении нескольких месяцев. Между тем, при длительном тепловом старении в изоляции и оболочке кабеля происходят различные процессы, скорость протекания которых не может не зависеть от геометрических размеров и конструкции кабеля. Нельзя также исключать возможность взаимного влияния материалов изоляции и оболочки друг на друга. Исследованию степени влияния конструктивных особенностей кабелей низкого напряжения на процесс теплового старения полимерных материалов посвящена данная работа. Учет этих факторов позволит предложить пути повышения качества и улучшения эксплуатационных характеристик кабельных изделий.

Для низковольтных кабелей основным материалом изоляции и оболочки являются ПВХ пластикаты. В то же время в кабельной промышленности сегодня активно внедряются термоэластопласты, свойства которых изучены недостаточно. Поэтому для исследования выбраны марки низковольтных кабелей, изоляция и оболочка которых изготовлена из ПВХ пластикатов марок И-13А, О-40, ППИ 13-32, ППО 30-32, а также из термоэластопластов Elastolan, Nifax (уретановые) и Santopren (олефиновый).

На основании изложенного, тема настоящей работы «влияние конструкции кабельных изделий на процесс теплового старения полимерных материалов» является, безусловно, актуальной.

Объект исследования – кабели с поливинилхлоридной изоляцией и оболочкой КВВГ 4 х 2,5 – 0,66; КВБбШв 4 х 2,5 – 0,66; АКВВГ 4 х 2,5 – 0,66; АКВБбШв 4 х 2,5 – 0,66; КВВГ нг – LS 4 х 2,5 – 0,66; КВБбШв нг – LS 4 х 2,5 – 0,66; ÖLFLEX CLASSIC 110 4G1,0; ÖLFLEX CLASSIC 110 CY 7G1,5, отличающиеся между собой одним конструктивным элементом и маркой пластика и кабели с изоляцией и оболочкой из термоэластопластов различных типов: ÖLFLEX 440P 2X1,0; ÖLFLEX 500P 3G1,0; ÖLFLEX ROBUST 200 2X1,0.

Предмет исследования – изменение свойств полимерных материалов в процессе теплового старения кабельных изделий.

Цель работы – исследование влияния элементов конструкции кабельных изделий (КИ) на тепловое старение полимерных материалов.

Для достижения цели в работе решаются следующие задачи:

1. Провести выбор кабельных изделий наиболее показательных с точки зрения цели работы.
2. Оценить влияние металлических элементов конструкции кабеля на изменение механических характеристик полимерных материалов кабелей в процессе теплового старения.
3. Исследовать взаимное влияние полимерных элементов конструкции кабелей при тепловом старении.
4. Исследовать влияние структуры и состава полимерных материалов на процессы теплового старения.
5. Разработать рекомендации по улучшению эксплуатационных характеристик КИ.

Научная новизна результатов работы

1. Впервые, показано, что наличие стальной брони в кабелях с ПВХ изоляцией и оболочкой ускоряет процесс старения кабельных изделий.
2. Предложен новый механизм теплового старения ПВХ оболочки кабелей в присутствии брони из стальных лент, который заключается в изменении направления диффузии пластификатора и характеризуется образованием конденсата паров пластификатора между лентами брони и оболочкой кабеля.
3. Показано, что ускоренный переход в хрупкое состояние ПВХ пластика типа нг-LS при тепловом старении происходит из-за высокого содержания мелкодисперсных частиц антипирена.
4. Исследования физико-механических и электрических свойств термоэластопластов разного типа свидетельствуют, что совмещение в конструкции кабеля уретановых и олефиновых термоэластопластов не приводит к изменению характерного для них механизма старения.
5. На основании анализа данных газовой хромато-масс-спектрометрии впервые установлено, что деструкция молекул пластификатора каталитически усиливается продуктами дегидрохлорирования ПВХ.

Практическая значимость работы

1. Для предотвращения ускоренного старения бронированных кабелей с ПВХ изоляцией и оболочкой, предложена новая конструкция защитного покрова, в которой броня выполняется из двух стальных оцинкованных перфорированных лент, позволяя сохранить равновесность процессов диффузии и испарения пластификатора (патент на полезную модель № 85258 от 06.04.09 «Силовой кабель», Анисимова О.А., Ким В.С., Анিকেенко В.М.).

2. Для предотвращения ускоренного старения бронированных кабелей с ПВХ изоляцией и оболочкой, предложена новая конструкция защитного покрова, в которой броня выполнена в виде оплетки из волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, позволяющего сохранить равновесность процессов диффузии и испарения пластификатора (патент на полезную модель № 95167 от 08.02.10 «Силовой кабель (варианты)», Анисимова О.А., Ким В.С., Анিকেенко В.М.).

3. Для повышения качества и улучшения эксплуатационных характеристик низковольтных кабелей доказана необходимость учета влияния элементов конструкции на процессы старения в ходе эксплуатации кабеля.

4. Показано, что название рецептуры ПВХ пластиката не гарантирует его однозначного состава по важнейшим ингредиентам. Поэтому, для повышения качества изделий на кабельном предприятии предложено проводить входной контроль полимерных материалов не только по механическим и электрическим свойствам, но и определять состав полимерной композиции.

Практическая значимость подтверждается актом внедрения результатов на ЗАО «Томсккабель».

Положения, выносимые на защиту:

1. Совместное использование уретановых (Elastolan) и олефиновых (Nifax, Santoprene) ТЭП в конструкции кабеля не изменяет механизма старения характерного для данного вида ТЭП.

2. Броня из стальных лент в конструкции кабеля с ПВХ изоляцией и оболочкой при тепловом старении создает условия для конденсации паров пластификатора между броней и оболочкой, что приводит к градиентному распределению пластификатора и зарождению трещин в оболочке.

3. Наличие брони из стальных лент в конструкции негорючих кабелей с ПВХ изоляцией и оболочкой при тепловом старении ускоряет переход оболочки в хрупкое состояние из-за изменения локальной структуры оболочки при миграции мелкодисперсной фазы антипирена.

4. Скорость деструкции пластификатора (диоктилфталат) определяется количеством молекул HCl и непосредственно связана с разложением молекул ПВХ.

Личный вклад: Большая часть методической подготовки и планирования экспериментов проведена автором самостоятельно. Основная часть экспериментальной работы, а также анализ и интерпретация полученных результатов выполнены лично автором. Автор также принимала непосредственное участие в разработке и оформлении патентов на полезные модели.

Достоверность полученных результатов: Степень достоверности полученных автором результатов определяется: в экспериментальных исследованиях – использованием современных сертифицированных методик измерения, оценкой величины ошибок измерений, сопоставлением с данными производителей полимерных материалов и других авторов, существующими представлениями о старении полимерных материалов; в теоретических проработках – созданием моделей, опирающихся на общепринятые представления в области физико-химии полимеров и материаловедения. Автор защищает механизмы и природу, обнаруженных лично и в соавторстве новых эффектов и явлений в многокомпонентных полимерных композициях и конструкциях.

Апробация работы Результаты работы докладывались на следующих конференциях, семинарах и школах: VII Региональная студенческая научно-практическая конференция «Электротехника, электромеханика и электротехнологии» (Томск, 2007); XIV Международная научно-практическая конференция аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2008); Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2008); IV-я международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения» (Казань, 2009); IV международной научно-технической конференции «Электромеханические преобразователи энергии» (Томск, 2009); V Международная научно-техническая конференция «Электрическая изоляция 2010» (Санкт – Петербург, 2010).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК, включая 2 патента на полезную модель.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и 4 приложений. Основной текст диссертации изложен на 133 страницах, работа проиллюстрирована 41 рисунком и 11 таблицами, список цитируемой литературы состоит из 115 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана краткая характеристика диссертации, обоснована актуальность, сформулирована цель работы. Определены задачи исследований, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен литературный обзор, в ходе которого рассмотрены следующие вопросы. Приведена классификация существующих кабельных изделий, назначение их элементов и условия эксплуатации. Перечислены основные технологические процессы и режимы переработки пластмасс при производстве кабелей, их роль в формировании структуры полимерной изоляции. Дана характеристика строения и свойств основных кабельных пластмасс. Описаны требования, применяемые к полимерным материалам и существующие методы испытаний кабельных изделий.

Также в первой главе подробно описан механизм старения ПВХ пластикатов и основные реакции деструкции молекул ПВХ. Дано общее описание строения и основных механизмов теплового старения различных типов термоэластопластов. Проведен обзор существующих работ, посвященных старению полимерных материалов и кабелей.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора объектов исследования, а также подробно описана методика проведенных в работе экспериментов. В качестве объектов исследования выбраны кабели на низкое напряжение производства ЗАО «Томсккабель» (г. Томск, Россия) и фирмы Lappkabel (г. Штутгарт, Германия).

Конструкции кабелей марок АКВВГ 4 х 2,5 – 0,66; АКВБбШв 4 х 2,5 – 0,66 также как и КВВГ 4 х 2,5 – 0,66; КВБбШв 4 х 2,5; КВВГ нг-LS 4 х 2,5 – 0,66; КВБбШв нг-LS 4 х 2,5 отличаются наличием защитного покрова типа БбШв, в который входит броня из стальных оцинкованных лент. В отличие от остальных рассмотренных в работе марок кабелей, кабели АКВВГ 4 х 2,5 – 0,66; АКВБбШв 4 х 2,5 – 0,66 имеют алюминиевую жилу.

Оболочка кабелей АКВВГ 4 х 2,5 – 0,66; АКВБбШв 4 х 2,5 – 0,66; КВВГ 4 х 2,5 – 0,66; КВБбШв 4 х 2,5 выполнена из ПВХ пластиката О-40 (рецептура ОМ-40), а изоляция – из ПВХ пластиката И-13А. Оболочка кабелей КВВГ нг-LS 4 х 2,5 – 0,66; КВБбШв нг-LS 4 х 2,5 выполнена из негорючего ПВХ пластиката с низким газо- и дымовыделением ППО 30-32, а изоляция – ППИ 13-32. Конструкция кабеля ÖLFLEX CLASSIC CY 7G1,5 отличается от ÖLFLEX CLASSIC 4G1,0 наличием оплетки из медных луженых проволок.

Низковольтные гибкие кабели производства Lappkabel с изоляцией и оболочкой из термоэластопластов отличаются сочетанием материалов: ÖLFLEX 440P с изоляцией из олефинового, оболочкой из уретанового ТЭП; ÖLFLEX 500P с изоляцией и оболочкой из уретановых ТЭП; ÖLFLEX ROBUST 200 с изоляцией и оболочкой из олефиновых ТЭП.

Ускоренное тепловое старение образцов кабелей проводилось в соответствии с требованиями международного стандарта IEC 60811-1-2. Температура старения для кабелей с изоляцией и оболочкой из ПВХ пластиката 100 °С. Известно, что тепловое старение ПВХ пластиката протекает в два этапа. На ранних стадиях старения преобладают физические процессы диффузии и испарения пластификатора, позднее – химические процессы деструкции и сшивки макромолекул ПВХ. При эксплуатации кабелей на низкой напряжении термодеструкция не является основным процессом старения ПВХ пластикатов: допустимая температура окружающей среды от -50 до +50 °С, максимально допустимая температура нагрева жил +70 °С. Выбор температуры старения 100 °С позволяет ускорить старение ПВХ оболочки и изоляции, не искажая реального механизма старения. Для кабелей с изоляцией и оболочкой из термоэластопластов допустимая температура нагрева жил 90 °С. Кроме того, термоэластопласты обладают более высокой термостабильностью по сравнению с ПВХ. Поэтому для проведения ускоренного теплового старения исследуемых образцов кабелей выбрана температура 130 °С. С течением

времени старения проводилось измерение потери массы Δm всех исследуемых образцов.

Измерение относительного удлинения при разрыве ε и разрывной прочности σ_r оболочек кабелей проведено в соответствии с требованиями европейского стандарта IEC 811-1-1, а удельное объемное электрическое сопротивление изоляции ρ_v в соответствии со стандартом ГОСТ 3345 – 76.

Во второй главе также описаны методы хроматографии, которые применяются для определения состава сложных смесей: газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В данной работе хроматографический анализ применен для определения состава, не подвергавшегося старению ПВХ пластиката оболочек и конденсата, образующегося при старении бронированных кабелей с ПВХ изоляцией и оболочкой.

В третьей главе представлены результаты измерений Δm , ε , σ_r образцов оболочек и ρ_v изоляции кабелей ÖLFLEX 440P 2X1,0; ÖLFLEX 500P 3G 1,0 и ÖLFLEX ROBUST 200 2X1,0 с течением времени старения.

В ходе работы проведено старение оболочки в конструкции кабеля и отдельно. Для всех образцов отличие между потерей массы кабеля и оболочки составляет не более 2%, что близко к погрешности измерения (рисунки 1; 2). Вклад потери массы изоляции пренебрежимо мал.

Для уретановых ТЭП уменьшение массы составило менее 3%, для олефиновых ТЭП достигает 10%. В отличие от уретановых ТЭП, олефиновые ТЭП содержат пластификатор. Так как, при температуре старения интенсивность деструкционных процессов мала, то небольшая потеря массы в уретановом ТЭП объясняется слабой деструкцией аморфной фазой, а в олефиновых – большой вклад в изменение массы дает испарение пластификатора.

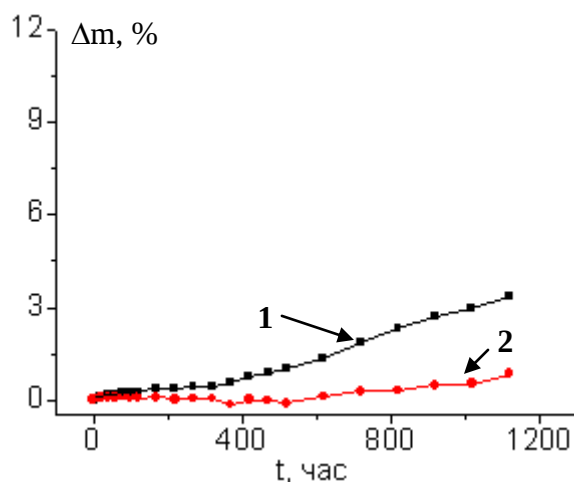


Рис. 1 Зависимость потери массы Δm от времени старения t для кабеля Ölflex 440P: 1 – кабель; 2 – оболочка

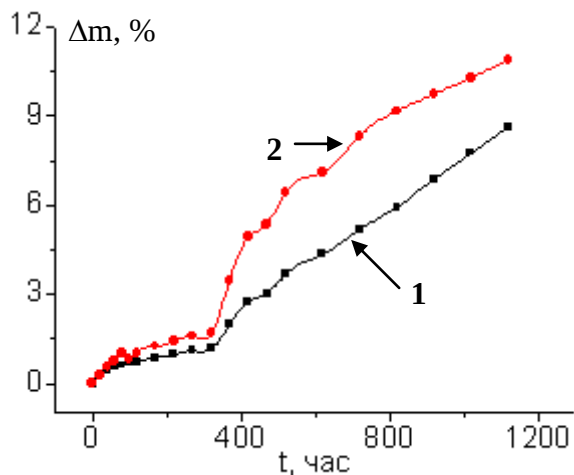


Рис. 2. Зависимость потери массы Δm от времени старения t для кабеля Ölflex ROBUST 200: 1 – кабель; 2 – оболочка

Ход зависимостей ε и σ_r от времени старения t для оболочек, старенных в конструкции кабеля и отдельно, также одинаков. Для уретановых ТЭП получено одновременное уменьшение ε и σ_r при старении (рисунки 3; 4).

Ухудшение эластических свойств при одновременном снижении прочности, происходит в результате деструкции аморфной фазы.

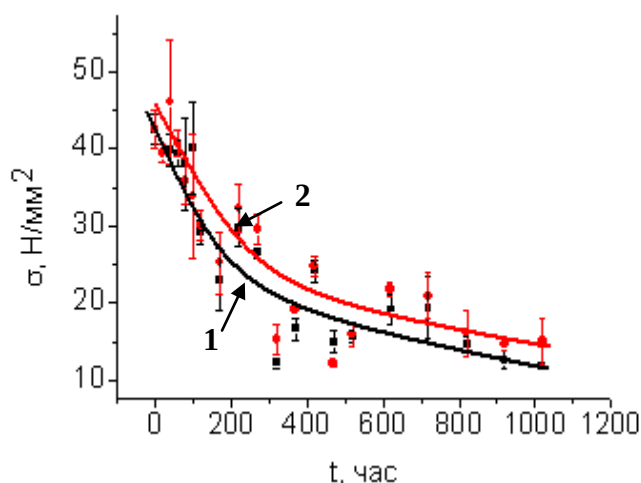


Рис. 3 Зависимость разрывной прочности σ_p от времени старения t для оболочек кабеля Ölflex 440P: 1 – оболочка, старенная в конструкции кабеля; 2 – оболочка, старенная отдельно

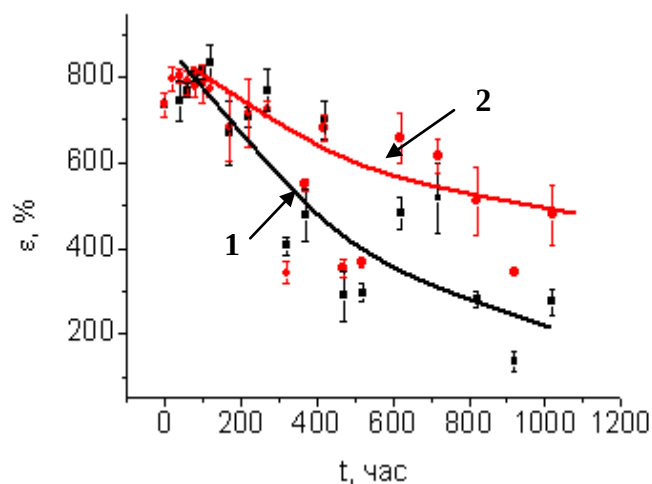


Рис. 4 Зависимость относительного удлинения при разрыве ε от времени старения t для оболочек кабеля Ölflex 440P: 1 – оболочка, старенная в конструкции кабеля; 2 – оболочка, старенная отдельно

Для олефиновых ТЭП характерно наличие максимума $\sigma_p(t)$, при одновременном увеличении $\varepsilon(t)$ до насыщения (рисунки 5; 6). При этом максимальное значение прочности достигается при 200...250 часах старения, когда величина удлинения приближается к значению насыщения.

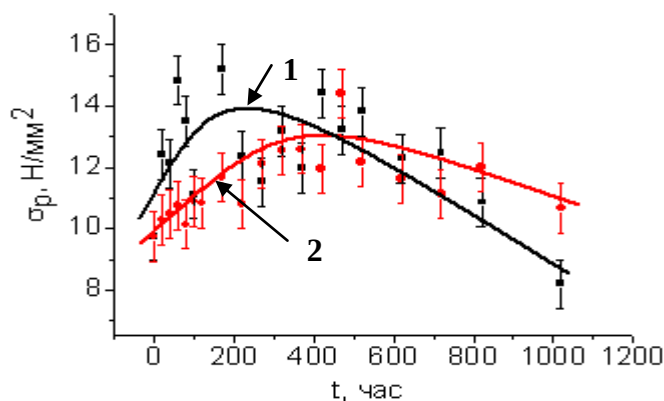


Рис. 5 Зависимость разрывной прочности σ_p от времени старения t для оболочек кабеля Ölflex ROBUST 200: 1 – оболочка, старенная в конструкции кабеля; 2 – оболочка,

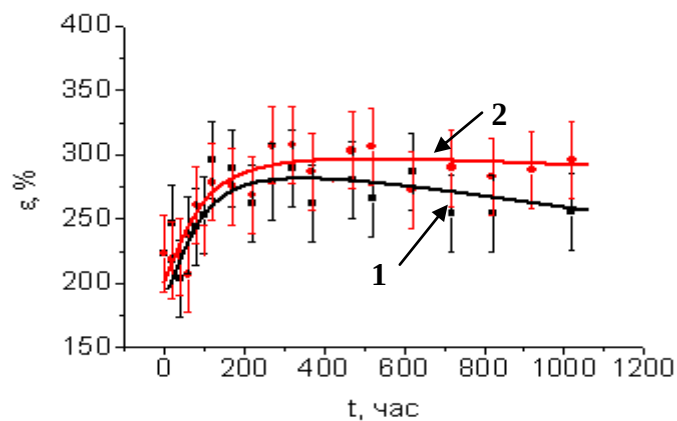


Рис. 6 Зависимость относительного удлинения при разрыве ε от времени старения t для оболочек кабеля Ölflex ROBUST 200: 1 – оболочка, старенная в конструкции кабеля; 2 – оболочка, старенная отдельно

Из-за присутствия пластификатора в составе олефинового ТЭП процесс старения включает изменение концентрации пластификатора и перестройку структуры жесткой и эластичной фаз. Рост σ_p на начальном этапе связан с испарением пластификатора. Уменьшение σ_p после 250 часов старения связано с тем, что жесткая фаза перестает выполнять роль армирующего элемента структуры ТЭП, возможно в результате увеличения размера сферолитов.

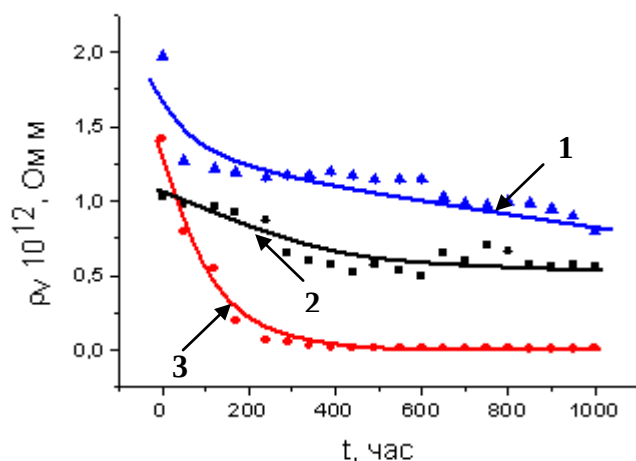


Рис. 7 Зависимость сопротивления изоляции исследуемых кабелей от времени старения:
 1 – Ölflex ROBUST 200 (олефиновый ТЭП)
 2 – Ölflex 440P (олефиновый ТЭП)
 3 – Ölflex 500P (уретановый ТЭП)

Уменьшение $\rho_v(t)$ для всех образцов связано с увеличением концентрации свободных ионов в результате деструкции. Для изоляции из уретанового ТЭП получено уменьшение ρ_v на два порядка, а для изоляции из олефинового ТЭП – в два раза (рисунок 7). Это говорит о том, что в уретановом ТЭП деструкционные процессы более интенсивны. Тем не менее, за 1000 часов старения ρ_v всех образцов осталось в пределах, допустимых для изоляции низковольтных кабелей.

В целом, рассмотренные в работе ТЭП демонстрируют

высокую устойчивость свойств в процессе теплового старения. При этом не обнаружено взаимного влияния изоляции и оболочки на характер изменения их свойств, а значит на механизм старения термоэластопластов.

В четвертой главе представлены результаты измерения Δm , ϵ , σ_p оболочек и ρ_v изоляции кабелей ÖLFLEX CLASSIC 4G1,0 и ÖLFLEX CLASSIC CY 7G1,5; АКВВГ 4 х 2,5 – 0,66; АКВБШв 4 х 2,5 – 0,66; КВВГ 4 х 2,5 – 0,66; КВБШв 4 х 2,5; КВВГ нг-LS 4 х 2,5 – 0,66; КВБШв нг-LS 4 х 2,5. Приведены результаты исследования влияния брони из стальных оцинкованных лент и оплетки из медных луженых проволок на старение оболочек кабелей.

При старении всех бронированных кабелей в течение первых 100 часов,



0 20 40 60 80 100 200 ч.

Рис. 8 Появление следов конденсата на поверхности лент брони в ходе теплового старения

рост трещин с внутренней стороны оболочки, а оболочка негорючих кабелей переходит в хрупкое состояние без растрескивания.

В кабелях без брони диффузия пластификатора происходит из изоляции в оболочку с последующим испарением в окружающую среду. Наличие брони

между внутренней поверхностью оболочки и лентами брони, образуется маслянистый конденсат. На фотографиях (рисунок 8) видно, что образование конденсата начинается с оси лент брони. В образцах кабелей без брони образование конденсата не наблюдалось. При этом в оболочке обычных бронированных кабелей происходит образование и

создает преграду. В результате, пары пластификатора под давлением проникают между лентами брони и конденсируются на ее поверхности.

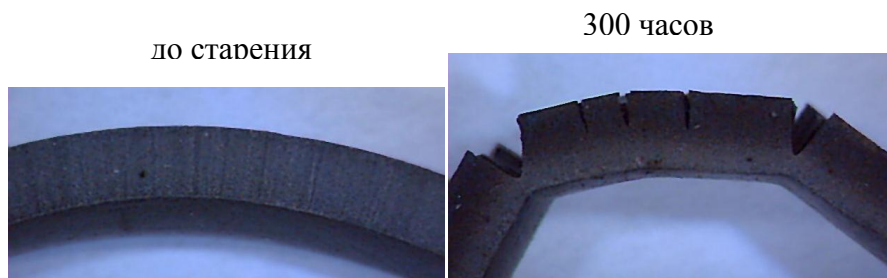


Рис.9 Изменение образцов внешней оболочки кабеля КВБбШв от времени старения (оболочки расположены вверх внутренней стороной)

Растворимость пластификатора в ПВХ намного меньше, чем в образующемся конденсате. Молекулы пластификатора из внутренней поверхности оболочки переходят в конденсат, что приводит к снижению эластичности внутренней поверхности оболочки. В результате усадки внутренняя поверхность оболочки растрескивается (рисунок 9). Таким образом, наличие брони изменяет механизм старения ПВХ оболочки кабеля и приводит к возникновению градиентного распределения пластификатора по толщине оболочки.

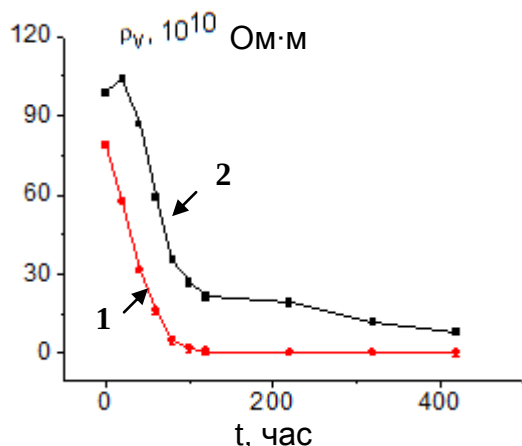


Рис.10 Зависимость удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) от времени старения (t): 1 – АКВБбШв бронированный кабель, 2 – АКВВГ кабель без брони

Только при образовании конденсата наблюдается недопустимое снижение удельного объемного сопротивления изоляции до значения менее 10^{10} Ом·м (рисунок 10).

Различный механизм старения оболочки бронированных и не бронированных кабелей подтверждается изменением прочностных характеристик (рисунки 11; 12). Для не бронированных кабелей наблюдается увеличение σ_r и уменьшение ϵ , что объясняется увеличением жесткости материала в результате испарения пластификатора. Быстрое падение σ_r бронированных кабелей до нуля связано с образованием трещин.

Состав ПВХ пластикатов типа нг-LS отличается от обычных содержанием антипирена до 60 весовых частей. Размер частиц 1 ... 3 мкм, что сравнимо с размером надмолекулярных образований ПВХ. Это создает возможность миграции мелкодисперсной фракции частиц антипирена по объему оболочки вместе с пластификатором.

Зависимость σ_r оболочек типа нг-LS от времени старения проходит через максимум, который наблюдается в районе 100 часов старения (рисунок 13). При этом после 270 часов старения оболочку бронированных кабелей отделить

без хрупкого разрушения невозможно. Такое поведение может быть связано с миграцией частиц антипирена, которое приводит к локальным уплотнениям структуры и изменяет процесс диффузии пластификатора. Быстрое уменьшение ε оболочки бронированного кабеля (рисунок 14, кривая 1) связано с переходом материала в хрупкое состояние.

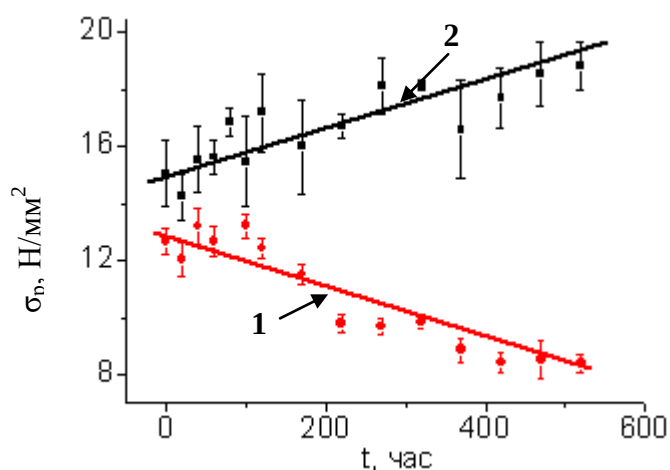


Рис.11 Зависимость разрывной прочности (σ) ПВХ оболочки от времени старения (t): 1 – КВБбШв, бронированный кабель, 2 – КВВГ, кабель без брони

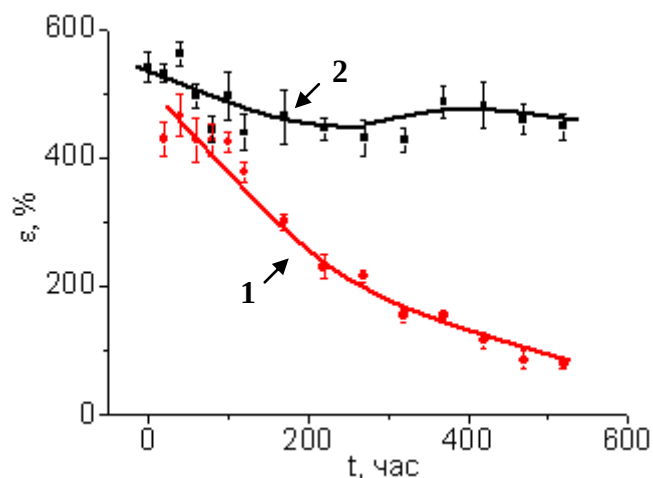


Рис.12 Зависимость относительного удлинения при разрыве (ε) ПВХ оболочки от времени старения (t): 1 – КВБбШв, бронированный кабель, 2 – КВВГ, кабель без брони

Изменение состава конденсата, собранного с образцов бронированных кабелей через 190, 370 и 420 часов старения, определялось методом газовой хромато-масс-спектрометрии. При подготовке образцов для анализа было обнаружено наличие неорганической фракции в пластикате, что доказывает возможность переноса мелкодисперсных частиц наполнителя и антипирена пластификатором.

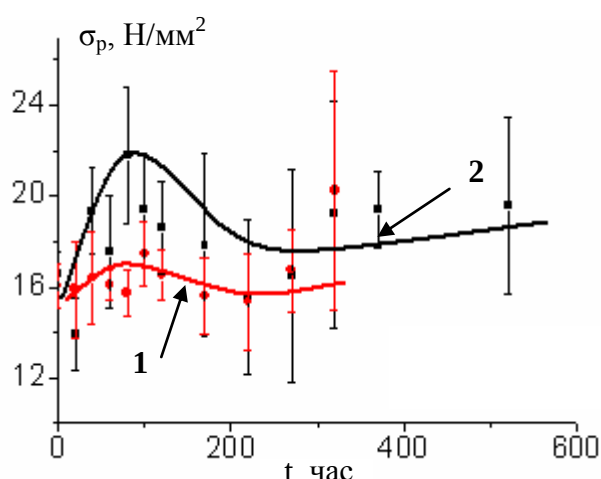


Рис. 13 Зависимость разрывной прочности (σ_p) от времени старения (t): 1 – КВБбШв нг-LS кабель бронированный, 2 – КВВГ нг-LS кабель без брони

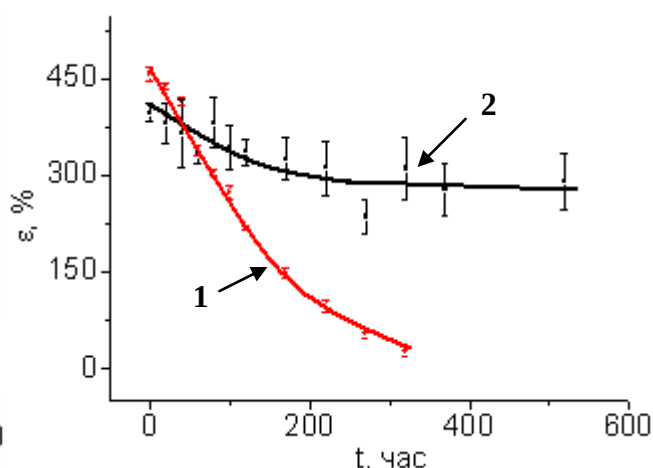


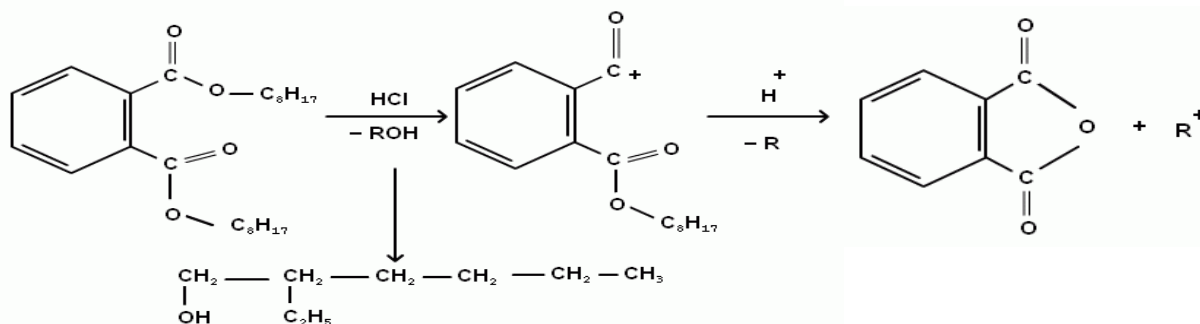
Рис. 14 Зависимость относительного удлинения (ε) от времени старения (t): 1 – КВБбШв нг-LS кабель бронированный, 2 – КВВГ нг-LS кабель без брони

Таблица. 1 Изменение содержания диоктилфталата (ДОФ) в конденсате кабелей с течением времени старения.

Время старения	КВБбШв (пластикат О-40)		КВБбШв нг-LS (пластикат ППО 30-32)		АКВБбШв (пластикат О-40)	
	окраска раствора	содержание ДОФ, масс. %	окраска раствора	содержание ДОФ, масс. %	окраска раствора	содержание ДОФ, масс. %
190 час	слабо окрашен	31,9	окрашен	18,2	окрашен	16,7
370 час	слабо окрашен	33,3	очень интенсивно окрашен	5,2	интенсивно окрашен	9,73
420 час	окрашен	30,7	окрашен	16,6	очень интенсивно окрашен	3,28

Результаты ГХ-МС анализа показывают, что основу конденсата составляет пластификатор и продукты его разложения (спирт и фталевый ангидрид). В таблице 1 показано изменение содержания ДОФ и цвета конденсата с течением времени старения. Интенсивность окраски зависит от содержания продуктов окисления. Содержание ДОФ определяется с одной стороны поступлением пластификатора из материала оболочки в конденсат, а с другой – скоростью его разложения.

Обнаруженные в конденсате продукты разложения ДОФ возникают в результате деструкции пластификатора в присутствии HCl. Так как соляная кислота является непрямым продуктом разложения ПВХ, то скорость деструкции пластификатора напрямую связана с дегидрохлорированием полимера.



Для выявления причин значительного отличия прочностных характеристик оболочек кабелей АКВБбШв и КВБбШв (рисунок 15), выполненных из пластика марки О-40 рецептуры ОМ-40, проведен анализ состава пластика, не подвергавшегося старению методом ВЭЖХ (рисунок 16). Обнаружено, что, несмотря на одинаковую рецептуру, оболочка кабеля АКВБбШв содержит 2 фенольных антиоксиданта, а в оболочке кабеля КВБбШв присутствует этиленоксид (оксиран). Оксиран не является антиоксидантом, рекомендованным для ПВХ пластиков. Остальные ингредиенты пластиков совпадают. Таким образом, замена производителем ПВХ пластика фенольных антиоксидантов этиленоксидом является причиной изменения прочностных характеристик материала и приводит к усилению деструкционных процессов пластификаторов.

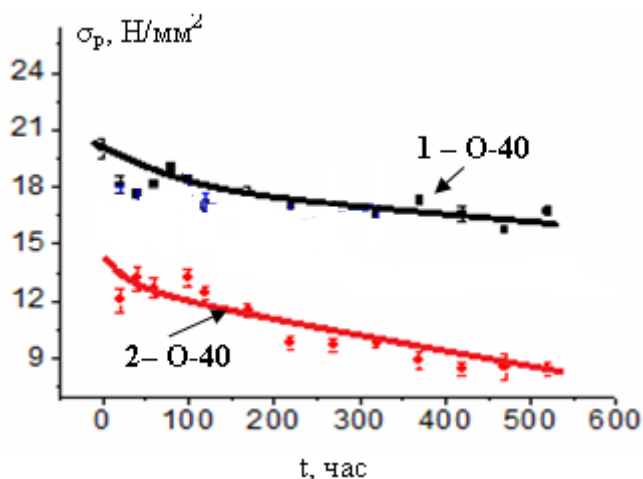


Рис. 15 Зависимость разрывной прочности (σ_p) от времени старения (t):
1 – АКВБбШв; 2 – КВБбШв

ограничено более высокой стоимостью материала и экономической целесообразностью.

В работе также проведено старение кабелей ÖLFLEX CLASSIC 110 и ÖLFLEX CLASSIC 110 CY с оплеткой из медных луженых проволок, изоляция и оболочка которых выполнена из ПВХ пластика европейского производства.

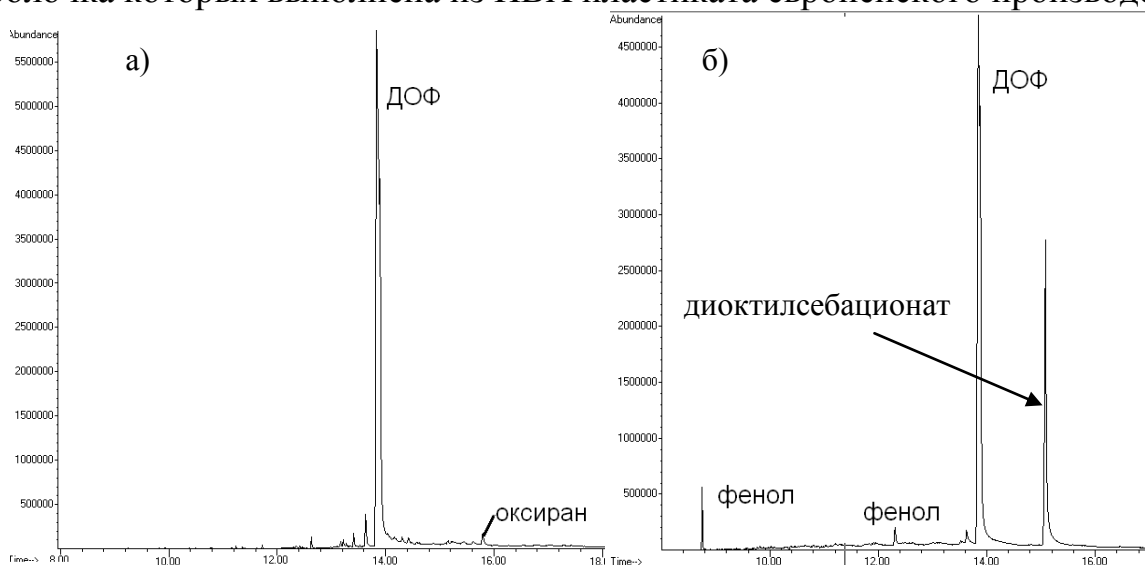


Рис. 16 Хроматограммы материала оболочки кабелей:
а) КВБбШв; б) АКВБбШв

При старении кабелей образования конденсата не обнаружено. Результаты измерения механических свойств в ходе теплового старения показывают, что зависимость прочности и удлинения от времени старения (рисунки 17; 18) имеет одинаковый характер для обеих рассмотренных марок и качественно не отличается от поведения оболочки не бронированного кабеля российского производства. Количественные отличия связаны с различием состава пластика.

Сравнение результатов, полученных для образцов гибких кабелей с изоляцией и оболочкой из ТЭП (производства Германии) с результатами, полученными на образцах контрольных кабелей с оболочкой и изоляцией из ПВХ пластика показывают, что ТЭП более устойчивы к тепловому старению в отношении как механических, так и электрических характеристик. В тоже время, применение ТЭП в качестве заменителя ПВХ пластиков

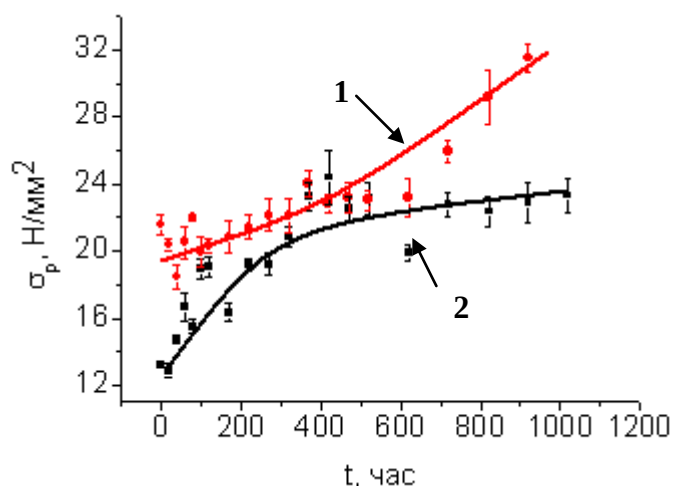


Рис 17 Зависимость разрывной прочности σ_p ПВХ оболочки от времени старения t : 1 – ÖLFLEX CLASSIC CY, кабель с оплеткой, 2 – ÖLFLEX CLASSIC, кабель без оплетки

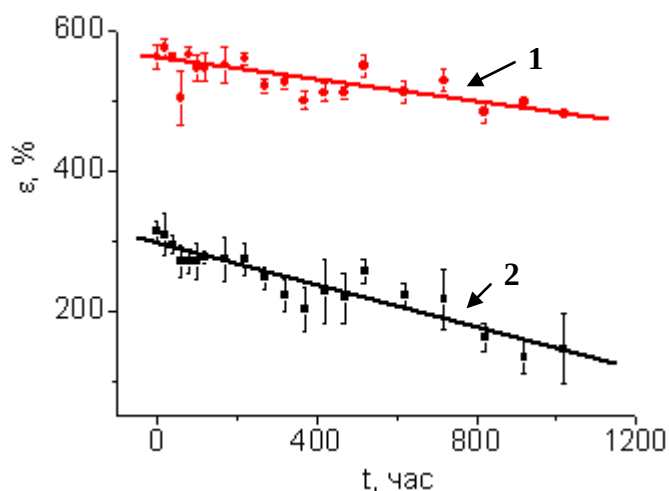


Рис. 18 Зависимость относительного удлинения при разрыве ε ПВХ оболочки от времени старения t : 1 – ÖLFLEX CLASSIC 110 CY, кабель с оплеткой, 2 – ÖLFLEX CLASSIC 110, кабель без оплетки

Таким образом, оплетка в конструкции кабеля не создает барьера для диффузии пластификатора. Полученные данные позволили предложить новые конструкции защитного покрова, в которых броня из стальных оцинкованных лент заменена на броню из стальных оцинкованных перфорированных лент, или на оплетку из волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. На эти разработки получены патенты РФ на полезную модель.

Внедрение новых конструкций защитного покрова не требует значительных затрат, так как не вносит значительных изменений в технологический процесс производства кабельных изделий. При промышленном производстве перфорированных стальных лент удорожание кабельных изделий связано только с повышением цены лент вследствие перфорации, а технологическая цепочка производства бронированного кабеля не меняется. При использовании волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена требуется замена операции обмотки на оплетку. При этом могут быть использованы имеющиеся на кабельном производстве оплеточные машины. Рыночная стоимость волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена пока неизвестна, но по оценкам производителей не будет превышать стоимость полиэтилена более чем на 50%. В результате, стоимость защитного покрова с использованием волокон ниже стоимости защитного покрова со стальными лентами. В любом случае, применение новых конструкций защитного покрова приведет к снижению веса кабельных изделий без ухудшения защитных свойств.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Исследованные марки ТЭП являются более устойчивыми к тепловому старению, чем ПВХ пластикаты и могут быть рекомендованы в качестве материалов изоляции и оболочки, при условии экономической целесообразности.

2. Уретановые и олефиновые ТЭП могут использоваться в конструкциях кабелей при любых сочетаниях, так как не приводят к ускорению процессов старения друг друга.

3. Показано, что на процесс старения низковольтных кабелей могут оказывать влияние элементы конструкции.

4. Показано, что наличие брони из стальных оцинкованных лент приводит к образованию конденсата, состоящего из пластификатора и продуктов его разложения, и к ускорению процесса старения кабеля.

5. В негорючих кабелях наличие брони ускоряет переход оболочки в хрупкое состояние.

6. Разложение пластификатора зависит от количества HCl и происходит тем быстрее, чем интенсивнее процесс разложения ПВХ.

7. Показано, что название рецептуры ПВХ пластика не гарантирует его однозначного состава по важнейшим ингредиентам.

8. Предложены две новые конструкции защитного покрова, позволяющие обеспечить равновесность процесса диффузии пластификатора и замедлить старение бронированного кабеля с ПВХ изоляцией и оболочкой. Получены два патента на полезную модель.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Анисимова О.А.** Влияние степени полимеризации на электрические свойства полиэтилена низкого давления. // Новые материалы. Создание, структура, свойства: Труды VII Всероссийской школы-семинара с международным участием – Томск, 2007 – С.36-39;

2. Анненков Ю.М., Ким В.С., **Анисимова О.А.** Исследование возможности применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена в кабельной промышленности // Современная техника и технологии: Труды XIV Международной научно-практической конференции аспирантов и молодых ученых – Томск, 2008 – С. 337-339.

3. Ниязов Н.К., **Анисимова О.А.**, Ким В.С. Новые материалы для повышения надежности и экологичности кабельных изделий: Электроэнергия: от получения и распределения до эффективного использования: Материалы Всероссийской научно-технической конференции – Томск, 2008 – С. 240 – 242.

4. **Анисимова О.А.** Особенности теплового старения силовых и контрольных кабелей с ПВХ изоляцией // Наука. Технологии. Инновации: Труды Всероссийской научной конференции молодых ученых – Новосибирск, 2008 – С. 43-45.

5. **Анисимова О.А.**, Аникеенко В.М., Ким В.С. О влиянии стальной брони на старение ПВХ изоляции кабелей // Журнал «Кабель-news», 2008 – №10 – С. 60-66.

6. **Анисимова О.А.** Особенности теплового старения ПВХ пластификатов // Тинчуринские чтения: Труды IV международная молодежная научная конференция – Казань, 2009 – С. 180 – 184.

7. Ким В.С., **Анисимова О.А.**, Анিকেенко В.М., Анненков Ю.М. Исследование влияния стальной брони кабеля на изменение механических свойств кабельного ПВХ пластиката при тепловом старении // Известия Томского политехнического университета, 2009. - Т.314 - № 4. - С. 98-102.
8. **Анисимова О.А.**, Анненков Ю.М. Увеличение срока службы кабельных изделий // Современные техника и технология: Труды XV Международная научно-практическая конференция аспирантов и молодых ученых – Томск, 2009 – С. 362-364.
9. **Anisimova O.A.**, Annenkov Yu.M. The influence of cable armor on thermal aging of the plasticized PVC // XV International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists “Modern Techniques and Technologies” – Томск, 2009 – С. 63-65.
10. Ким В.С., **Анисимова О.А.**, Анিকেенко В.М. Новая конструкция защитного покрова типа БбШв для повышения ресурса бронированного кабеля // Журнал «Кабель-news», 2009 – №6 – С. 34 – 36.
11. Ким В.С., **Анисимова О.А.**, Шатова Е.В., Иванова Н.А. Исследование теплового старения контрольных кабелей с ПВХ оболочкой типа нг – LS // Известия ВУЗов «Электромеханика», 2009 – №6 – С. 86-90.
12. Ким В.С., **Анисимова О.А.** О тепловом старении полимеров в конструкции кабеля // Электромеханические преобразователи энергии: Труды IV международной научно-технической конференции – Томск, 2009 – С. 437-440.
13. Ким В.С., Шатова Е.В., Иванова Н.А., **Анисимова О.А.** Исследование теплового старения кабелей с ПВХ оболочкой // Электромеханические преобразователи энергии: Материалы IV Международной научно-технической конференции – Томск, 2009 – С. 437 - 440.
14. Шатова Е.В., **Анисимова О.А.** Исследование химического состава продуктов разложения кабельных ПВХ пластикатов методами хроматографии // Наука. Технологии. Инновации: Труды Всероссийской научной конференции молодых ученых – Новосибирск, 2009 – С. 256-258.
15. Пронина О.В., **Анисимова О.А.** Исследование влияния оплетки на старение ПВХ оболочки кабелей марки ÖLFLEX // Наука. Технологии. Инновации: Труды Всероссийской научной конференции молодых ученых – Новосибирск, 2009 – С. 223-224.
16. Козобина Л.А., **Анисимова О.А.** Исследование влияния теплового старения на механические свойства ТЭП оболочки кабелей марки ÖLFLEX // Наука. Технологии. Инновации: Труды Всероссийской научной конференции молодых ученых – Новосибирск, 2009 – С. 183-184.
17. Иванова Н.А., **Анисимова О.А.** Влияние типа антиоксидантов на изменение механических свойств кабельных ПВХ-пластикатов при тепловом старении // Тинчуринские чтения: Труды IV международная молодежная научная конференция – Казань, 2010 – С. 47-49.
18. **Анисимова О.А.**, Ким В.С., Анненков Ю.М. Особенности старения ПВХ-пластикатов в конструкции кабеля // Электрическая изоляция 2010: Труды

V Международной научно-технической конференции – Санкт - Петербург, 2010 – С. 154 – 157.

19. **Анисимова О.А.**, Анненков Ю.М., Ким В.С., Коваль О.Е. О применимости сверхвысокомолекулярного полиэтилена в конструкции кабельных изделий // Электрическая изоляция 2010: Труды V Международной научно-технической конференции – Санкт - Петербург, 2010 – С. 151 – 153.

20. **Анисимова О.А.**, Ким В.С., Аникеенко В.М., «Силовой кабель» Патент на полезную модель № 85258 от 06.04.09

21. **Анисимова О.А.**, Ким В.С., Аникеенко В.М., «Силовой кабель (варианты)» Патент на полезную модель № 95167 от 08.02.10

22. Ким В.С., **Анисимова О.А.**, Шатова Е.В., Флеминг И.В. Исследование продуктов теплового старения ПВХ оболочки бронированных кабелей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии// Известия Вузов «Проблемы энергетики» 2010 – № 3-4/1 – С.103-107