

Анисимова Ольга Александровна
Anisimova Olga

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
National research Tomsk polytechnic university
Доцент/associate professor
Кандидат технических наук
E-Mail: Olan70@yandex.ru

Ким Владимир Сергеевич
Kim Vladimir

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
National research Tomsk polytechnic university
Доцент/associate professor
Кандидат физико-математических наук
E-Mail: Kim_vs@rambler.ru
05.09.02 Электротехнический материалы и изделия

Хроматографический анализ химического состава продуктов разложения кабельного ПВХ пластиката

Chromatographic analysis of cable PVC compound decomposition products

Аннотация: Ранее авторами было показано, что при тепловом старении между поливинилхлоридной (ПВХ) оболочкой и лентами стальной брони кабеля образуется конденсат, который ускоряет процесс старения кабеля. В данной статье представлены результаты хроматографического анализа состава конденсата. Установлено, что основным компонентом конденсата является пластификатор (диоктилфталат (ДОФ)). В то же время обнаружено, что ПВХ пластикаты одной и той же марки могут иметь разные антиоксиданты в своем составе.

The Abstract: Previously established that condensate appears between polyvinylchloride (PVC) cable sheath and cable armour during thermal aging. This condensate is accelerating cable aging process. Chromatographic analysis results of condensate composition are represented in this article. It is established that the main condensate component is plasticizer (di-2 ethylhexyl phthalate (DOP)). At the same time it is established that the same type of PVC compounds can have different antioxygen.

Ключевые слова: ПВХ пластикат, тепловое старение, хроматографический анализ, бронированные кабели, пластификатор, антиоксидант, силовые кабели.

Keywords: PVC compound, thermal aging, chromatographic analysis, armoured cables, plasticizer, antioxygen, power cables.

Введение

Поливинилхлоридные (ПВХ) пластикаты широко применяются для производства изоляции и оболочки кабельных изделий. В России и странах СНГ потребление ПВХ пластикатов кабельными предприятиями составляет более 60% пластмасс [1]. Сегодня как никогда актуальным является вопрос качества кабельных изделий [2,3]. При больших объемах переработки стабильность свойств ПВХ пластикатов является важным фактором обеспечения качества кабельной продукции.

Часто причиной ухудшения эксплуатационных свойств кабельных изделий на низкое и среднее напряжение является тепловое старение. Как известно [4], тепловое старение ПВХ пластикатов происходит в два этапа. На ранней стадии преобладают физические процессы диффузии и испарения пластификатора, которым в кабельных ПВХ пластикатах чаще всего является диоктилфталат (ДОФ). На более поздних стадиях старения преобладают химические процессы: дегидрохлорирование, термоокислительная деструкция и сшивание молекул ПВХ. Скорость деструкционных процессов в ПВХ пластике во многом зависит от типа и количества антиоксидантов [5].

При исследовании старения кабелей с ПВХ оболочкой и изоляцией обнаружено [6,7], что конструкция также оказывает влияние на процесс старения. По сравнению с кабелем, конструкция которого не содержит брони, наличие брони из стальных лент приводит к изменению процесса диффузии ДОФ и к ускорению старения ПВХ оболочки. Влияние брони на процесс старения наблюдалось как в обычных кабелях, так и в кабелях типа «нг-LS». Вместе с тем, при сохранении общей тенденции, скорость старения образцов кабелей одной и той же марки, но произведенных в разное время иногда заметно отличалась.

Обычно на предприятии известны только марка и название рецептуры ПВХ пластика. Производители кабельных изделий знают, что свойства ПВХ пластика могут заметно изменяться в зависимости от завода изготовителя или даже от даты производства материала. Это означает, что название рецептуры не гарантирует постоянства состава пластика. Между тем, изменение состава ПВХ пластика может оказывать влияние на характеристики кабеля. Целью данной работы является изучение вопроса, насколько значительным может быть изменение состава ПВХ пластика, и как это сказывается на характеристиках кабельного изделия.

Экспериментальная часть

В данной работе проведено старение промышленно выпускаемых контрольных кабелей с броней из двух стальных оцинкованных лент: КВБбШв 4х2,5-0,66 и АКВБбШв 4х2,5-0,66. Оболочка выполнена из ПВХ пластика О-40, рецептура ОМ-40. Кабель АКВБбШв выпущен значительно позже, чем КВБбШв, и для оболочки этих кабелей использовался пластикат разных производителей. Мы будем называть образцы оболочки кабеля АКВБбШв – «пластикат А», а оболочки кабеля КВБбШв – «пластикат Б».

Тепловое старение (ИЕС 8111-1-2) образцов кабелей длиной 20 см проводилось при 100 °С в течение 520 часов. До 120 часов старения через 20, а затем через 50 часов, образцы кабелей вынимались из термощафа и выдерживались при комнатной температуре в течение суток. Затем с образцов кабелей снималась оболочка и проводились испытания прочности σ_p и удлинения ϵ_p при разрыве (BS EN 50396). Для каждого времени старения измерения проведены на разрывной машине ИР 5040-5 при скорости нагружения 100 мм/мин, не менее чем на шести образцах.

Исследование состава материала оболочек образцов кабелей, не подвергавшихся тепловому старению, проведено методом высокоэффективной обращено-фазовой жидкостной

хроматографии (ВЭЖХ). ВЭЖХ анализ проводился на приборе Thermo-Finnigan Surveyor с детектором Surveyor PDA Plus и колонкой HyperSil Gold 3X150 мм, 5 мкм.

Результаты и их обсуждение

Посредством ВЭЖХ анализа проведена идентификация основных ингредиентов ПВХ пластика, определяющих механические свойства и устойчивость материала к тепловому старению: пластификатора и антиоксидантов. ВЭЖХ анализ позволяет с высокой точностью идентифицировать ингредиенты сложной смеси, но о количественном содержании ингредиентов можно судить лишь приблизительно – по площади пиков на хроматограмме. Хроматограммы материала оболочки не старенных образцов кабелей представлены на рис. 1.

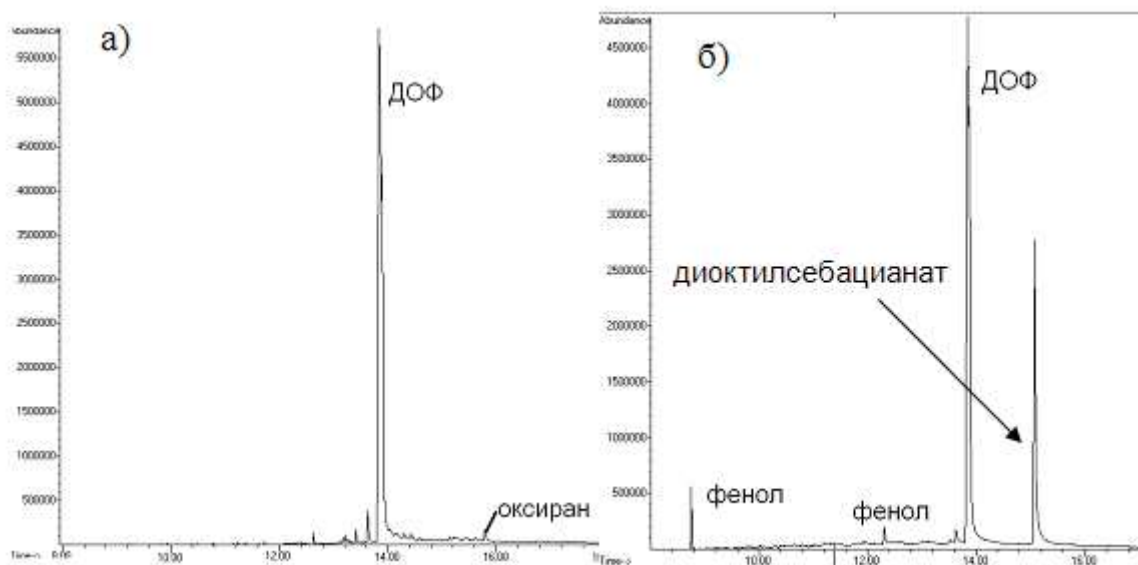


Рис. 1. Хроматограммы материала оболочки кабелей а) КВБбШВ и б) АКВБбШ

Как видно из сравнения хроматограмм, приведенных на рис. 1, пластикат О-40 рецептуры ОМ-40 разных производителей, содержит примерно одинаковое количество ДОФ, но отличается по наличию антиоксидантов. В пластике «А» обнаружено два антиоксиданта фенольного типа и диоктилсебацанат – дополнительный к ДОФ пластификатор, повышающий морозостойкость. В пластике «Б» отсутствуют фенольные антиоксиданты и диоктилсебацанат, но обнаружено присутствие этиленоксида (оксирана). Это вещество не значится среди рекомендованных [8] антиоксидантов для кабельных ПВХ пластикатов, но возможно при определенных условиях способно играть роль антиоксиданта.

Выявленное отличие в составах ПВХ пластика одной и той же рецептуры не может быть объяснено разным материалом токопроводящей жилы кабелей КВБбШВ и АКВБбШВ. Таким образом, данные ВЭЖХ свидетельствуют, что название рецептуры не гарантирует однозначного состава антиоксидантов в ПВХ пластике. При этом вызывает сомнение способность оксирана эффективно предотвращать окислительные процессы в ходе теплового старения.

Результаты испытания механических характеристик оболочек кабелей представлены на рис. 2. До старения, по сравнению пластикатом «Б», пластикат «А» обладает большей прочностью σ_p (на 6,3 МПа) и несколько меньшим значением ϵ_p . Возможно это связано с тем, что массивные и малоподвижные молекулы антиоксиданта фенольного типа затрудняют подвижность макромолекул ПВХ. Следствие снижения подвижности – снижение эластичности и увеличение σ_p . Необходимо отметить, что значения σ_p и ϵ_p пластикатов «А» и «Б» удовлетворяют

требованиям ГОСТ 5960-72 «Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и оболочек проводов и кабелей. Технические условия».

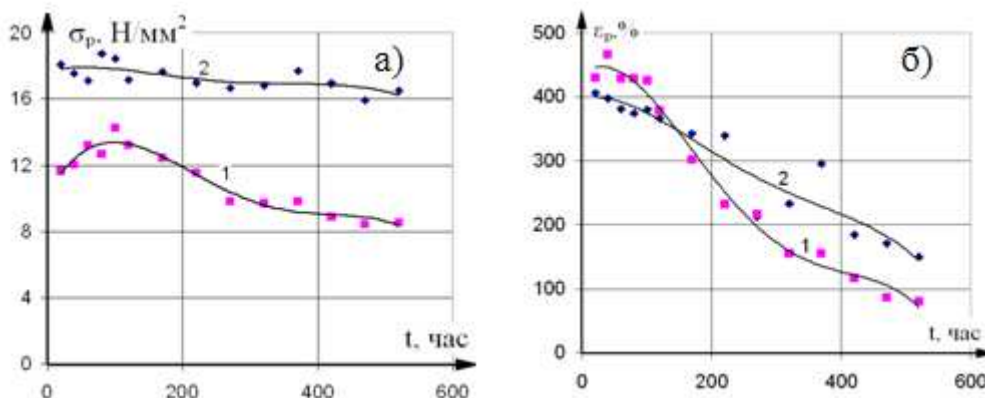


Рис. 2. Зависимости прочности σ_p (а) и относительного удлинения при разрыве ϵ_p (б) от времени старения t . 1 – КВБбШв; 2 – АКВБбШв.

Изменение механических характеристик пластикатов «А» и «Б» в ходе старения представлено на рис. 2. Прочность пластиката «А» изменилась менее чем на 18%, тогда как уменьшение σ_p пластиката «Б» к концу времени старения составило 28% (рис.2,а). Таким образом, за 520 часов старения при температуре 100 °С, оболочка кабеля АКВБбШв сохранила эксплуатационные свойства, а в случае оболочки кабеля КВБбШв, выполненной из ПВХ пластиката той же рецептуры, произошло недопустимое снижение прочности. Такое значительное отличие в скорости старения связано с отсутствием фенольных антиоксидантов в составе пластиката «Б». Как видно из рис. 2,б, относительное удлинения ϵ_p пластикатов «А» и «Б» убывает в ходе старения. Уменьшение ϵ_p обусловлено интенсивным испарением пластификатора. Однако, по сравнению с пластикатом «А», скорость снижения ϵ_p пластиката «Б» на 19 % больше.

Выводы

По результатам проведенного исследования состава и свойств ПВХ оболочки кабелей АКВБбШв и КВБбШв, выполненных из пластиката О-40 (рецептура ОМ-40) разных производителей, можно заключит следующее.

1. Название рецептуры ПВХ пластиката не отражает возможных изменений состава антиоксидантов.

2. Использование в составе ПВХ пластиката этиленоксида (оксирана) в качестве антиоксиданта значительно снижает устойчивость оболочки кабеля к тепловому старению и приводит к ухудшению качества кабельного изделия в целом.

3. Входные испытания механических свойств ПВХ пластиката на кабельном предприятии являются недостаточно чувствительными к существенным изменениям состава пластиката и не могут гарантировать стабильность характеристик кабельного изделия в течение длительного срока службы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миткевич А.С., Паверман Н.Г., Елагина А.Н. Кабельные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида.// Кабели и провода, №1, 2007, с. 3–7.
2. Свалов Г.Г., Хромова Г.К. Проблемы качества на российском рынке кабельной продукции.// Кабели и провода, №6, 2008, с. 4–8.
3. Пешков И.Б., Уваров Е.И. Кабельная промышленность России и стран СНГ. Этапы развития, новые задачи.// Кабели и провода, №5, 2009, с. 4–10.
4. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992, 288 с.
5. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986, 256 с.
6. Ким В.С., Анисимова О.А., Анিকেенко В.М., Анненков Ю.М., Исследование влияния стальной брони кабеля на изменение механических свойств ПВХ пластиката при тепловом старении.// Изв. ТПУ, Т314, №4, 2009, с. 98–102.
7. Ким В.С., Анисимова О.А., Шатова Е.В., Иванова Н.А. Исследование теплового старения контрольных кабелей с ПВХ оболочкой типа нг-LS// Изв. вузов. Электромеханика, №6, 2009, 86–90 с.
8. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ: пер. с англ./ под ред. Р.Ф. Гроссмана. – 2-е изд., СПб.: НОТ, 2009, 608 с.

Рецензент: Ушаков Василий Яковлевич, доктор технических наук, профессор кафедры Электрических сетей и электротехники Энергетического института Томского политехнического университета