

ОТЗЫВ

на статью О.К. Барашкова

«Некоторые критические замечания относительно методов предсказания сроков службы кабельных ПВХ пластикатов», опубликованную в журнале «КАБЕЛЬ-news» № 9 (сентябрь) 2008 г.



Д. И. Лямкин

Практика эксплуатации силовых кабелей показывает, что около 80% случаев выхода изделий из строя связаны с ухудшением свойств полимерной кабельной изоляции при ее старении в эксплуатационных условиях. Поэтому надежное предсказание сроков службы кабельной изоляции повышает безопасность эксплуатации всего кабельного изделия. Однако, несмотря на многочисленные исследования в этой области [1], точность предсказания длительной работоспособности не всегда удовлетворяет предъявляемым требованиям. В связи с этим тема статьи Барашкова О.К., посвященной анализу возможных причин недостаточной надежности предсказания свойств ПВХ пластиката при старении, безусловно, является актуальной.

Базируясь на сопоставлении двух методов оценки долговечности кабельных изделий (1. BS EN 60216-1: 2002 и 2. PD 16. К 00-006-99), автор отмечает главные ограничения присущие второму методу:

- возможность наличия релаксационных переходов в области прогнозирования;
- возможность химических процессов разложения, деструкции и структурирования при высоких температурах ускоренного старения;
- сложность прогнозирования для смесей пластификаторов;
- несоответствие между значениями энергии активации старения пластиката и испарения пластификатора и др.

Большое внимание также уделяется сопоставлению критериев отказа в указанных двух методах: 1- достижение 50% деформации от исходного уровня; 2- снижение деформации до 50% абсолютных.

В итоге автор отдает предпочтение первому методу, использующему тот же аррениусовский подход, но с ограничением температуры ускоренного испытания на 50°C выше температуры эксплуатации. При этом он сам же отмечает, что практически такой подход неприменим для прогнозирования, вследствие резкого увеличения времени эксперимента. Поэтому предлагается все же выйти за пределы 50°C и увеличить температуру ускоренных испытаний даже выше 100°C (как во 2-ом методе) но ужесточить требования к критерию отказа до 75% от исходного уровня.

Совершенно справедливым является утверждение автора о необходимости учитывать конструкцию кабелей при оценке их долговечности и изменение закономерностей взаимодиффузии в многослойных изделиях.

Вместе с тем по статье необходимо сделать следующие замечания.

1. Зависимость относительной деформации при разрыве (ϵ) от содержания ДОФ в широком диапазоне концентраций не линейна, а описывается кривой с насыщением [2-4]. Между тем, в статье используется линейная зависимость рис.1, из проспекта фирмы BASF.

2. Замечания к рис.1. Неточность расчета. Значению деформации 370% на рис.1 соответствует $S_{доф} = 54\%$, а не 41%.

3. На основании критических значений деформации (185 и 130)%, базируясь на зависимости рис.1 автор рассчитывает оставшееся содержание пластификатора (16 и 8)% и делает вывод, что при этих концентрациях пластикат находится в стеклообразном состоянии ($T_c = +32$ и $+55$ °C [5 с.437]). В этом случае применимость уравнения Аррениуса действительно ограничена. Однако, автор видимо не принял во внимание тот факт, что при содержании ДОФ (16 и 8)% пластикат не может иметь деформацию (185 и 130)%, так как при этих концентрациях для ПВХ характерно резкое ужесточение (явление антипластификации [6]) и деформация не превышает 10-15%. Поэтому

использование зависимости рис.1 фирмы BASF для серьезных количественных расчетов представляется некорректным. Если же базироваться на хорошо известных зависимостях (е) от содержания ДОФ [2-4] то деформациям (185 и 130)% будет соответствовать содержание пластификатора 30-35% при котором пластикат находится в высокоэластическом состоянии, где применение уравнения Аррениуса не вызывает сомнений.

4. Что касается указанного автором несоответствия между значениями энергий активации старения пластиката и испарения ДОФ (89,3 и 129,3 КДж/моль соответственно) — [ссылки в статье 3,5], то последнее значение представляется чрезмерно завышенным для рецептур ОМ-40 и И 40-1 ЗА.

Как следует из данных различных источников (табл. 1) в большинстве случаев значения энергий активации испарения и старения пластификатов вполне сопоставимы.

5. К сведению автора. На кривых ДСК слабый переход соответствующий свободному пластификатору появляется только при избыточном содержании пластификатора в случае его явной несовместимости с ПВХ.

6. Непонятно, почему автор ограничил область ВЛФ температурой $T_c + 50^\circ\text{C}$, хотя известно, что принцип ТВА распространяется на всю область высокоэластического состояния ($T_c + 100^\circ\text{C}$) и даже несколько более [9].

7. Что касается критериев отказа, то абсолютное значение деформации 50% (2-ой метод) представляется физически более обоснованным, так как соответствует максимально возможным деформациям поверхностных слоев изоляции при изгибе. Тогда как предложение автора использовать в качестве предотказных значений деформации 50% и даже 75% от исходного уровня (185 — 130%) (по 1-му методу) приведет к преждевременной отбраковке практически работоспособных изделий.

Таблица 1. Значения энергий активации испарения пластификатора и старения пластиката ПВХ:ДОФ.

Е исп, кДж/моль	Еакт. стар, кДж/моль	Примечание	Источник
87,3			[3]
87,5		По давл. Насыщ. пара С. 89 табл.3.13	[7]
87,3	90,8	Пластикат 1	[4]
89,3	89,8	Пластикат 2	
89 [3]	89,3 [3,5]	Ссылки статьи	Барашков О.К. [статья 3,5]
	72,3-77,2	Обр. ТГА	[8]

В целом отмеченные замечания не снижают ценности проделанной работы, выполненной на высоком научном уровне и расширяющей представления о проблемах повышения работоспособности кабельных изделий. Особенно хотелось бы отметить глубокую проработку автором литературных источников по рассматриваемой проблеме и конкретность его рекомендаций по повышению точности прогнозирования.

Список литературы

1. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях М.: Химия 1982, 222с.
2. Павлов Н.Н. Старение полимерных материалов. — М.: Химия. 1978-198с.
3. Филатов И.С. Климатическая устойчивость полимерных материалов. — М.: Наука, 1983.-214с.
4. Брагинский Р.П. Особенности старения пластифицированных ПВХ-пластикатов в реальных условиях эксплуатации // Тез. Докл.П научн.-техн. Конф. По пластификации полимеров, 28-30 мая 1984,-Казань: КИСИ, 1984.-С.127-128.
5. Зеленов Ю.В. Методы испытания полимерных материалов, позволяющие устанавливать гарантийные сроки их эксплуатации и хранения. В сб. Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. М: Московский дом научно-технической пропаганды. 1969, С.117-123.
6. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., Химия, 1975. 248 с;
7. Боев М.А. Диссертация на соиск. Уч. степени докт. техн. наук. Москва 1996 г.
8. Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н.и др. Влияние условий термического старения на структурно-механические свойства ПВХ пластиката. Пластические массы, 2007, № 8, С.22-25.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Химия. 1968- 536 с.
10. Козлов П. В., Папков С. П. «Физико-химические основы пластификации полимеров», М: «ХИМИЯ», 1982, 222 с.
11. Барштейн Р.С, Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия. 1982. 200 с.
12. Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н., Крючков А.А. Применение термогравиметрического анализа для прогнозирования десорбции пластификатора из поливинилхлоридных пластикатов. ВМС. Б. 2006 т.48, №2, с. 370-375.
13. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров: Учеб. для хим-технолог. вузов. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во «Лабиринт», 1994. — 367 с.

*Дмитрий Иванович Лямкин — к.т.н.,
доцент Российского химико-технологического
университета им. Д. И. Менделеева*