

О влиянии стальной брони на старение ПВХ-изоляции кабелей

Введение

В настоящее время поливинилхлоридные (ПВХ) пластикаты занимают второе место по распространенности в кабельной промышленности России, уступая лишь композициям на основе полиэтилена, [1]. ПВХ пластикаты широко применяются в качестве материала изоляции и оболочки при производстве кабелей на низкое и среднее напряжение. Влияние внешних факторов приводит к ухудшению свойств материала оболочки и изоляции в результате старения, а, в конечном счете, ведет к снижению эксплуатационной надежности кабеля.

Механизм и интенсивность старения ПВХ пластика, с одной стороны, зависит от интенсивности и времени воздействия внешних факторов (тепла, электрического поля и т.д.), а с другой стороны, от состава пластика. Тепловое старение полимера хорошо изучено [2]. Надежных прямых методов наблюдения за изменением структуры полимерного образца не существует, поэтому о механизме старения полимера можно судить лишь по изменению его механических и электрических свойств.

Исследования ПВХ пластикатов [3 — 5] показали, что изменение окраски, электрических и механических свойств ПВХ пластика в ходе теплового ста-

рения связано с двумя процессами, протекающими в материале. Во-первых, с изменением состава пластика в результате диффузии и испарения его компонентов, главным образом — пластификатора. Во-вторых, с термодеструкцией макромолекул ПВХ. Эти процессы происходят последовательно и сильно зависят как от температуры, так и от состава пластика.

На первом этапе, который длится от ~100 до ~1000 часов в зависимости от температуры старения, преобладающим являются процессы диффузии и испарения. На более поздних стадиях старения, ухудшение свойств материала связано с ослаблением действия стабилизаторов, что приводит к сшиванию материала и деструкции его макромолекул. В результате этих процессов изменяется цвет материала, происходит уменьшение объема образца, изменяются его электрические и механические характеристики.

При эксплуатации кабеля на все эти процессы оказывают влияние такие элементы кабельного изделия, как токопроводящая жила, броня, экран, оплетка и т.п. Влияние различных элементов конструкции кабеля на процессы старения материала изоляции и оболочки в настоящее время изучено недостаточно.

В то же время, учет влияния элементов конструкции кабеля на процессы старения оболочки и изоляции необходим для корректной оценки срока службы кабеля [6]. Так, в [7, 8] 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, что, в свою очередь, приводит к немонотонной зависимости модуля эластичности и температуры стеклования T_g ПВХ пластика от времени старения. Таким образом, при рассмотрении процесса старения многослойной изоляции необходимо учитывать градиентное распределение пластификатора на границе раздела.

Металлические элементы конструкции кабеля, такие как токопроводящая жила (ТПЖ), броня или оплетка, также могут оказывать влияние на вышеперечисленные процессы, протекающие в поли-

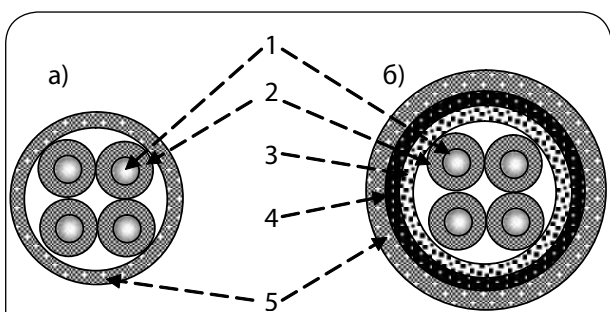


Рис. 1. (а) Конструкция кабелей КВВГ, АКВВГ и (б) КВББШв, АКВББШв.

Элементы конструкции:

- 1 — медный или алюминиевый проводник;
- 2 — изоляция;
- 3 — внутренняя оболочка;
- 4 — броня из стальных оцинкованных лент;
- 5 — внешняя оболочка.

мерной изоляции и оболочке во время теплового старения.

Данная работа посвящена выявлению роли металлических элементов конструкции кабеля в процессе термического старения ПВХ изоляции и оболочки. Для исследования были отобраны промышленные образцы контрольных кабелей [ГОСТ 1508-78] марок КВВГ 4 x 2,5 — 0,66 и КВББШв 4 x 2,5 — 0,66, отличающиеся только наличием стальной оцинкованной брони, а также аналоги этих кабелей с алюминиевой ТПЖ: АКВВГ 4 x 2,5 — 0,66 и АКВББШв 4 x 2,5 — 0,66. Выбор этих марок кабелей позволяет оценить роль стальной брони и материала ТПЖ в процессе старения. Изоляция и оболочка кабелей выполнена 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.

Методика старения образцов

Старение образцов проводилось в соответствии с европейским стандартом IEC 8111-1-2 (Methods for general application. Section two — Thermal aging methods). Образцы кабеля длиной 20 см были закреплены в печи на расстоянии не менее 2,5 см друг от друга. На протяжении всего времени старения в печи поддерживалась циркуляция воздуха.

Для проведения ускоренного старения была выбрана температура 100°C. Рассматриваемые в работе кабели имеют допустимую температуру нагрева жил 70°C. В работе [5] показано, что при температурах выше 120°C в ПВХ пластикатах доминирующими являются процессы деструкции и сшивания макромолекул. Кроме того, такие температуры не характерны для эксплуатации выбранных кабелей и, следовательно, термодеструкция не является основным процессом при старении этих кабелей в ходе их эксплуатации. Выбор температуры старения 100°C позволяет, с одной стороны заметно ускорить процесс старения ПВХ оболочки и изоляции, а с другой стороны — не искажает реальный механизм старения, связанный в первую очередь с диффузией пластификатора.

Старение образцов проводилось в течение 600 часов. Так как, согласно [8], наибольшая активность процессов диффузии пластификатора наблюдается в первую неделю старения, то в течение

первых 100 часов образцы изымались через каждые ~20 часов, а в дальнейшем — каждые ~100 часов. После выемки из печи, для стабилизации кинетических процессов, образцы выдерживались в течение суток при комнатной температуре перед проведением испытаний. После окончания старения неиспользованные образцы были выдержаны в печи при комнатной температуре в течение недели, и затем проведена визуальная оценка результатов старения.

Обсуждение результатов

Наблюдение за образцами в ходе теплового старения показало, что на начальном этапе (вплоть до 350 — 400 часов) материал жилы (Cu или Al) не оказывает заметного влияния на изменение свойств материала изоляции и оболочки. В то же время, обнаружено существенное влияние стальной брони.



Рис. 2. (а) Образование выделений конденсата на торцах образцов кабелей КВББШв и АКВББШв и (б) отсутствие конденсата в образцах кабелей КВВГ и АКВВГ после 200 часов старения.

Уже через 70 — 80 часов старения в образцах кабелей КВББШв и АКВББШв между броней и внутренней стороной внешней оболочки стал образовываться маслянистый конденсат коричневого цвета. После 100 часов 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.

На образцах кабелей КВВГ и АКВВГ, конструкция которых не содержит брони, конденсат не образовывался. На рис. 2 видно, что после 200 часов старения торцы образцов бронированных кабелей покрыты конденсатом, тогда как у небронированных образцов наблюдается лишь потемнение ТПЖ за счет окислительных процессов. Отсутствие выделений в образцах кабелей КВВГ и АКВВГ свидетельствует, что благодаря высокой теплопроводности оцинкованной стали, ленты брони являются конденсатором паров, выделяющихся из ПВХ пластика.

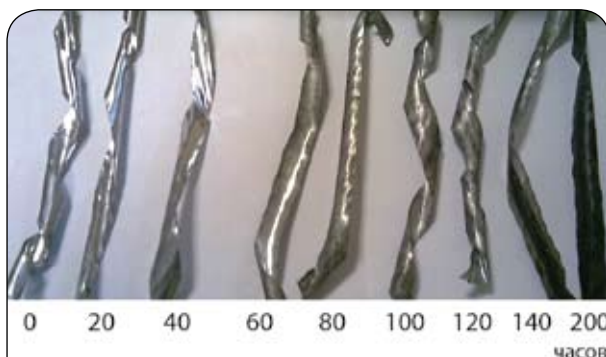


Рис. 3. Появление следов конденсата на поверхности лент брони в ходе теплового старения.

При разделке кабеля ленты брони отделялись и на рис. 3 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.

Такое поведение легко объяснить, если предположить, что в области наиболее плотного прилегания ленты брони к внутренней поверхности внешней оболочки создается максимальное давление паров пластификатора. Пары пластификатора смешиваются с влагой воздуха, и, находясь в условиях повышенного давления, конденсируются на поверхности ленты. Под действием перегретого пара высокой концентрации, частицы наполнителя и 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 и стекает каплями на дно печи. С течением

времени старения происходит усадка оболочки, и все большая область объема материала оболочки кабеля вовлекается в процесс вымывания. В результате, свободное пространство между оболочкой и броней увеличивается. В этом пространстве скапливается все большее количество конденсата, и, в конечном счете, конденсат покрывает всю внешнюю поверхность лент брони, создавая непрерывный слой конденсата между внешней поверхностью брони и внутренней поверхностью внешней оболочки кабеля. В результате описанного процесса во внешней ПВХ оболочке образуются две области (см. рис. 4).

В наружной части (область 1 на рис. 4), из-за процессов диффузии и испарения, возникает градиентное распределение пластификатора. При этом, за счет диффузии из внутренних областей кабеля, концентрация пластификатора на внешней поверхности оболочки может даже превысить исходную концентрацию в объеме ПВХ пластика. Таким образом, температура стеклования ТС в различных слоях области 1 должна увеличиваться по мере приближения к поверхности. В частности, это означает, что равновесный модуль эластичности Е становится неодинаков для различных слоев области 1 и уменьшается по мере приближения к поверхности.

Такому градиентному распределению концентрации пластификатора, а значит и ТС и Е, способствует осесимметричная ориентация ПВХ пластика, возникающая в результате экструзии. Другими словами, слои в материале внешней оболочки кабеля должны наблюдаться в виде концентрических окружностей с центром в области ТПЖ. Это хорошо видно на срезах оболочки кабелей КВВГ и АКВВГ, рис. 5.

Во внутренней области наружной оболочки (область 2 на рис. 4), примыкающей к внешней поверхности брони, пластификатор и большая часть

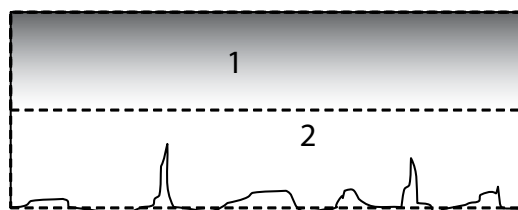


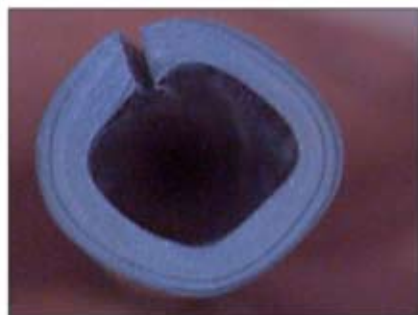
Рис. 4. Изменение ПВХ внешней оболочки бронированного кабеля при старении:

(а) срез оболочки до старения;

(б) срез оболочки после старения.

1 — наружная сторона оболочки;

2 — сторона оболочки, примыкающая к броне.



КВВГ до старения



КВВГ после старения



АКВВГ до старения



КВВГ после старения

Рис. 5. Фотографии срезов оболочек кабелей КВВГ и АКВВГ до и после старения.

наполнителя вымыта конденсатом. В этом случае область 2 перейдет в состояние хрупкого разрушения. В результате усадки материала, на поверхности образуются микротрещины. По мере старения, микротрещины прорастают в направлении поверхности оболочки, увеличивается площадь поверхности, граничащей с конденсатом и объем области 2 увеличивается со временем. На рис. 6 можно видеть образование трещин на внутренней поверхности оболочки, увлажненной конденсатом.

Достигнут ли трещины внешней поверхности оболочки, зависит от многих факторов, таких как температура старения, надмолекулярная структура и состав исходного ПВХ пластиката, технологические режимы экструзии, влажность и давление окружающего воздуха и др. Все перечисленные факторы влияют на скорость изменения концентрации пластификатора, его конечное распределение по объему оболочки и степень усадки.

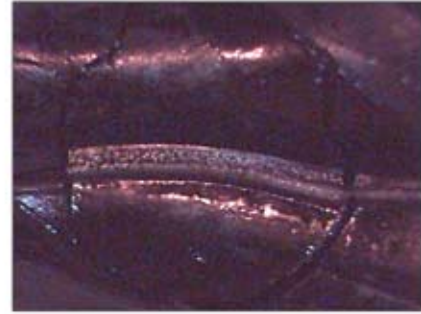
Необходимо отметить, что описанные процессы будут происходить при любых температурах, при которых возможна диффузия пластификатора, но при более низких температурах процесс будет протекать значительно медленнее. Если диффузия пластификатора внутри кабеля происходит

быстрее, чем его испарение через внешнюю поверхность оболочки в окружающую среду, то с течением времени давление паров пластификатора в пространстве между броней и оболочкой увеличится. Это приведет к образованию конденсата между броней и оболочкой, вымыванию пластификатора и наполнителя из внутренней области внешней оболочки. Затем давление пара упадет из-за усадки оболочки, и процесс приостановится до тех пор, пока снова не возникнет критическое давление, после чего процесс повторится.

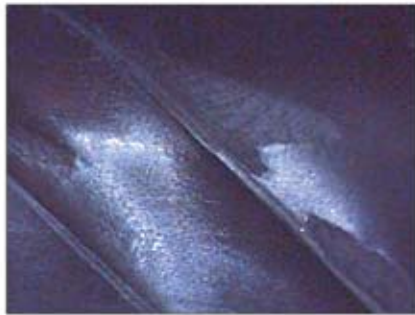
Для внутренней оболочки бронированных кабелей условия старения значительно отличаются. Во-первых, температурный градиент по толщине оболочки меньше. В лабораторных условиях тепло передается как через стальную броню, так и через ТПЖ. На практике основным источником тепла является ТПЖ. В таких условиях нельзя исключить возникновения конденсата и с внутренней стороны брони, примыкающей к внешней поверхности внутренней оболочки. Во-вторых, внутренняя оболочка соприкасается с изоляцией ТПЖ, что создает условия для взаимной диффузии пластификатора. Наконец, существующее парциальное давление паров препятствует проникновению конденсата



КВББШв до старения



КВББШв после старения



АКВББШв до старения

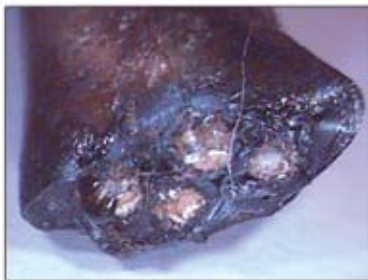


АКВББШв после старения

Рис. 6. Фотографии внутренней поверхности внешней оболочки кабелей.

под поверхность брони. Все эти факторы приводят к тому, что конденсат оказывает меньшее влияние на процессы старения внутренней оболочки. В результате, для внутренней оболочки доминирующим оказывается процесс взаимной диффузии материала изоляции и оболочки (см. рис. 7). После старения внутренняя оболочка не растрескалась, но отделить ее от изоляции оказалось практически невозможно.

После окончания старения оказалось, что внешняя оболочка кабелей КВВГ и АКВВГ (см. рисунок 5), по сравнению с кабелями КВББШв и АКВББШв (см. рис. 8) изменилась незначительно. Усадка оболочки образцов кабелей КВББШв и АКВББШв более заметна, а на поверхности видны образования, похожие на цвета побежалости металлов. При этом, на поверхности образцов АКВББШв видны многочисленные сквозные трещины, тогда как на



АКВББШв



КВБбшв

Рис. 7. Токпроводящие жилы бронированных кабелей с внутренней оболочкой после старения

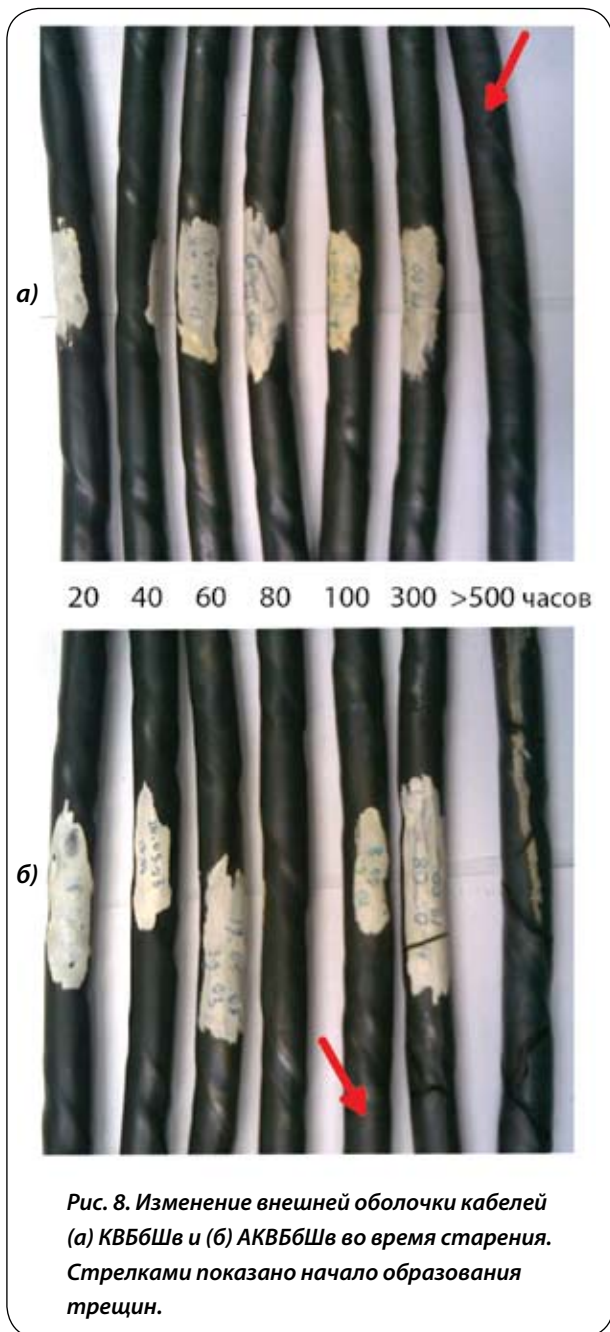


Рис. 8. Изменение внешней оболочки кабелей (а) KVББШв и (б) АКВББШв во время старения. Стрелками показано начало образования трещин.

поверхности образцов KVББШв появились лишь отдельные небольшие трещины, рис. 8. Как отмечалось выше, скорость образования трещин зависит от многих факторов. Поскольку условия старения образцов были идентичными, то причиной такого отличия может быть различие в материале ТПЖ, либо, что более вероятно, небольшие отличия в составе использовавшегося пластика или небольшие отклонения в технологических режимах при наложении оболочки кабелей.

Заключение

Проведенное старение образцов кабелей KBBГ, АКBBГ, KBББШв и АКBBБШв показало, что наличие брони из оцинкованных стальных лент существенно влияет на процессы старения ПВХ оболочки и изоляции кабеля.

При оценке срока службы кабельных изделий присутствие брони в конструкции кабеля нельзя не учитывать. Этот фактор особенно существен для силовых кабелей, температура жилы которых может достигать более 100°C. В этом случае влиянием брони на старение оболочки пренебрегать нельзя.

Влияние брони на процессы старения внешней оболочки представляется следующим. Броня при термическом старении служит конденсатором паров пластификатора. Образующийся конденсат является агрессивной средой для оболочки кабеля, вымывающей из ПВХ пластика наполнитель, а возможно и способствующий процессу деструкции молекул ПВХ. В результате, процесс старения начинается с внутренней стороны оболочки, примыкающей к поверхности брони.

Изменение концентрации пластификатора происходит неоднородно по объему оболочки, и как следствие, к послойному изменению температуры стеклования ПВХ пластика и его модуля эластичности. В объеме оболочки образуются две области (рис. 4).

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 не однородна по объему, а изменяется от слоя к слою, увеличиваясь по мере приближения к внешней поверхности оболочки. Эта 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.

Скорость разрушения внешней оболочки из-за образования трещин зависит от различных факторов, таких как температура старения, состав ис-

ходного ПВХ пластиката, технологические режимы экструзии, влажность и давление окружающего воздуха и др.

Все эти факторы определяют степень усадки материала при данных условиях и скорость диффузии пластификатора. Как видно из рисунка 8, даже незначительные изменения этих факторов заметным образом сказываются на процессе растрескивания внешней оболочки.

Необходимо подчеркнуть, что наблюдаемые процессы не являются следствием дефектов кабельных изделий. Все исследовавшиеся образцы полностью соответствуют существующим стандартам. Причиной описанных процессов теплового старения является наличие брони в конструкции кабелей с ПВХ изоляцией и оболочкой. Для более детального описания процессов старения полимера, и для корректного предсказания сроков службы кабельных изделий, необходимы исследования взаимного влияния всех элементов конструкции кабеля при тепловом старении.

*Аникеенко В.М., Анисимова О.А., Ким В.С.
Кафедра «Электроизоляционной
и кабельной техники»,
Томский политехнический университет*

Литература

1. Миткевич А.С., Паверман Н.Г., Елагина А.Н. Кабельные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Тенденции развития в России. Кабели и провода, 1, 2007, 3—7.
2. Tager A.A. Физико-химия полимеров, М., Химия, 1968, с. 536.
3. Nedjar M., Boubakeur A., Béroual A., Bournane M. Thermal ageing of polyvinyl chloride used in electrical insulation. Ann. Chim. Sci. Mat., v. 28, 2003, 97 — 104.
4. Nedjar M., Béroual A., Boubakeur A. Influence of thermal ageing on the electrical properties of poly(vinyl chloride). Journal of Applied Polymer Science, v. 102, 2006, 4728 — 4733.
5. 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, v. 92, 2007, 617 — 629.
6. Барашков О.К. Некоторые критические замечания относительно методов предсказания сроков службы кабельных ПВХ-пластикатов. КАБЕЛЬ-news, 9, 2008, 50 — 58.
7. Mikiya I., Kazukiyo N. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. Polymer Degradation and Stability, v. 92, 2007, 260 — 270.
8. Emanuelsson V., Simonson M., Gevert T. The effect of accelerated ageing of building wires. Fire and Materials, v. 31, 2007, 311 — 326.

Рецензия на статью Аникеенко В.М., Анисимова О.А., Ким В.С. «О влиянии стальной брони на старение ПВХ-изоляции кабелей»

Рецензируемая статья посвящена изучению одной из интереснейших и сложнейших проблем в эксплуатации кабельных изделий — проблеме старения.

Авторами рационально, с учетом литературных данных о механизмах старения пластиката в различных температурных областях, выбраны температурные и временные режимы проведения эксперимента, методически выполненного строго в соответствии с требованиями европейского стандарта.

Чрезвычайно удачно подобраны объекты исследования — кабели различной конструкции, взятые таким образом, что на основании проведенных экспериментов наглядно показано влия-

ние структурного элемента конструкции кабеля — непроницаемой для диффузии молекул пластификатора брони на ход процесса старения.

К недостаткам статьи можно отнести то, что не все соображения, касающиеся механизмов явлений, наблюдавшихся при старении, подкреплены прямыми аналитическими измерениями состава ПВХ-композиций. Желательно также в работе такого характера иметь в распоряжении точный состав рецептур используемого пластиката.

Ценность статьи заключается также в том, что она может служить отправной точкой для дальнейших углубленных исследований поведения реальных конструкций кабеля при тепловом старении.

О.К. Барашков — технический директор ОАО «Вестпласт»