

СТАРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ ТА КОМПЛЕКСНИХ КАЛЬЦІЙ-ЦИНКОВИХ СТАБІЛІЗАТОРІВ: РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В. Чулеєв, провідний інженер науково-технічного центру,

В. Золотарьов, доктор технічних наук, генеральний директор,

О. Чулеєва, кандидат технічних наук, головний спеціаліст з полімерних матеріалів науково-технічного центру, ПАТ «Завод «Південкабель», м. Харків,

В. Пахаренко, доктор технічних наук, професор кафедри технології полімерів та хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И КОМПЛЕКСНЫХ КАЛЬЦИЙ-ЦИНКОВЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В. Чулеев, ведущий инженер научно-технического центра,

В. Золотарев, доктор технических наук, генеральный директор,

Е. Чулеева, кандидат технических наук, главный специалист по полимерным материалам научно-технического центра, ПАО «Завод «Южкабель», г. Харьков,

В. Пахаренко, доктор технических наук, профессор кафедры технологий полимеров и химических волокон, Киевский национальный университет технологий и дизайна, г. Киев

AGING OF POLYMERIC COMPOSITIONS ON BASIS OF POLYVINYLCHLORIDE AND COMPLEX CALCIUM-ZINC STABILIZATORS: RESULTS OF STUDY

V. Chuleev, Leading Engineer of Science and Technology Center,

V. Zolotaryov, Doctor of Technical Sciences, General Director,

E. Chuleeva, Candidate of Technical Sciences, Leading Specialist of Polymeric Materials Science and Technology Center, Yuzh cable Works PJSC, Kharkiv

V. Pakhareno, Doctor of Technical Sciences, Professor of Technology of Polymers and Fibers Department, Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv

У статті представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень впливу комплексних кальцій-цинкових (Ca-Zn) стабілізаторів на процеси старіння полімерних композицій на основі полівінілхлориду (ПВХ), призначених для ізоляції кабельної продукції на напругу до 6 кВ. Визначено параметри для підтвердження надійності ізоляції кабельної продукції (граничної величини мінімального напрацювання та граничної величини мінімального терміну збереження).

ВСТУП

Основною проблемою ПВХ є його вельми низька стабільність. Під дією тепла, УФ-випромінювання, кисня тощо він легко розпадається за законом перетворення обрамляючих груп з елімінуванням хлористого водню і утворенням послідовностей подвійних ненасичених вуглець-вуглець (C=C) зв'язків у макромолекулах з появою небажаного забарвлення (від жовтого до чорного) [1—3]. Тому під час зберігання, перероблення та експлуатації ПВХ,

у процесі отримання, зберігання та використання полімерних композицій і кабельної продукції (КП) на його основі необхідно застосовувати сукупність методів, які підвищують стійкість ПВХ до дії різних факторів, його стабілізації. Це дозволяє підвищити надійність ізоляції кабельної продукції. У державних стандартах на КП вимоги до показників надійності формуються щодо граничної величини мінімального напрацювання та граничної величини мінімального терміну зберігання [4].

На даний момент кон'юнктура ринку стабілізаторів складається таким чином, що використання Ca-Zn стабілізаторів є все більш економічно і екологічно виправданим. У [5—8] показано ефективність використання комплексних стабілізаторів і вплив солей жирних кислот Ca, Zn на теплофізичні, реологічні та експлуатаційні характеристики полімерних композицій на основі ПВХ для ізоляції КП. У запропонованих комплексних системах пригнічення деструкції ПВХ під час перероблення та запобігання деструкції протягом терміну служби отриманого матеріалу — це функції системи стабілізації, які забезпечуються наявністю Ca-Zn стабілізаторів і антиоксидантів.

Метою роботи є дослідження процесу старіння ізоляції на основі ПВХ та комплексних Ca-Zn стабілізаторів для кабельної продукції з використанням непрямих методів випробувань на надійність, заснованими на фізичному прогнозуванні, визначенні граничної величини мінімального напруження та граничної величини мінімального терміну зберігання.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Під час проведення досліджень використовували ПВХ композиції, виготовлені на базі суспензійних ПВХ смол таких марок: S-PVC OXYVINIL 240 (США); KSF-70 Карпатнафтохім (Україна); S-70-PVC-S Polanvinil (Польща).

До складу композиції входять: пластифікатор (діоктилфталат), стабілізатори (солі жирних кислот Ca і Zn), антиоксидант, технологічна добавка. Полімерні композиції виготовлялися змішанням вихідних компонентів у лабораторному змішувачі. Отриману суміш вальцювали на лабораторних вальцях. Промислові партії виготовлялися на лінії компаундування ПВХ пластикатів фірми X-Compound.

Оцінювання надійності проводили за станом ізоляції, визначеним за показником відносного подовження під час розриву (*l*, %). Визначення відносного подовження до і після старіння зразків полімерних композицій проводили відповідно до ДСТУ ІЕС 60811-1-1:2004 [9]. Під час випробування на надійність матеріалу ізоляції з ПВХ пластикату оцінювання проводили за структурно-чутливим показником Δ*G* [10]. Визначення показника Δ*G* проводили методом термогравіметричного аналізу (TGA) на приладі TGA/DSC 1/1000 SF фірми METTLER TOLEDO [11].

Вивчення процесу старіння ізоляції для кабельно-провідникової продукції проводили з використанням непрямих методів випробувань на надійність, заснованими на фізичному прогнозуванні.

Визначали величини показника Δ*G* у початковому стані (Δ*G*₀) і після ізотермічної витримки (Δ*G*_{*t*}) ПВХ пластикатів. Від кожного зразка ізоляції відбирали три проби, кожна з яких мала масу від 10 мг до 20 мг. Відібрану пробу поміщали в керамічний тигель приладу TGA/DSC 1/1100 SF. Запускали раніше складену температурну програму приладу: нагрівання від 298 К до 623 К зі швидкістю нагріву 373 К/хв і витримували зразок за температури 623 К — 20 хв.

Оброблення кривої було здійснено програмою «Mathematics» приладу TGA/DSC 1/1000 SF з виведенням на екран монітора кінцевих результатів вимірювання величини показника Δ*G*₀ (рис. 1).

За результатами проведених випробувань, оцінювали достатності випробуваних проб. Необхідна для випробувань кількість проб (*n*) має відповідати співвідношенню:

$$n \geq \frac{t_{\alpha}^2 \cdot V_x^2}{\gamma}$$

де *t*_α — квантиль Стюдента для ймовірності α і числа ступенів свободи *n* — 2; γ — гранична відносна похибка вимірювання (рекомендується приймати рівною 0,02); *V*_{*x*} — коефіцієнт варіації для результатів вимірювання.

$$V_x = \frac{\sigma}{\bar{v}}$$

де σ — статистична оцінка середньоквадратичного відхилення; \bar{v} — статистична оцінка математичного сподівання результатів вимірювання (середнє значення).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{z=1}^n (v_z - \bar{v})^2}{n(n-1)}}$$

де *v*_{*z*} — результат вимірювання величини Δ*G* з-тої проби (*z* = 1, 2, ... *n*); \bar{v} — статистична оцінка математичного сподівання результатів вимірювання (середнє значення); *n* — кількість проб.

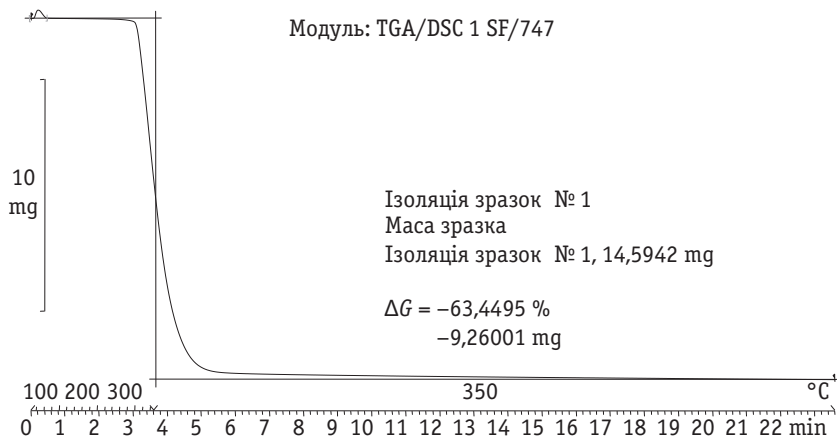


Рис. 1. Крива результату вимірювання величини показника Δ*G*

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum_{z=1}^n v_z,$$

де v_z — результат вимірювання величини ΔG з-тої проби ($z = 1, 2, \dots, n$); n — кількість проб.

Значення квантиля Стьюдента обирали для ймовірності 0,95.

Кожну групу відібраних зразків піддавали ізотермічній витримці в одному з трьох теплових режимів. При цьому максимальна температура випробувань була такою, що впродовж випробувань не відбувалося дегідрохлорування ПВХ.

Ізотермічну витримку зразків проводили циклами, кількість циклів витримки — чотири. Тривалість циклів ізотермічної витримки наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Тривалості циклів ізотермічної витримки

Тип матеріалу	Тривалість витримки τ , рік, за температури, K		
	363	383	403
Ізоляція (ПВХ пластикат)	300	150	25
	600	225	50
	900	300	75
	1200	375	100

Константу швидкості старіння за кожної температури розраховували методом найменших квадратів за формулою [10]:

$$K_j = \frac{1}{3600} \cdot \frac{\sum_{j=1}^h (\tau_j - \bar{\tau})(y_j - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (\tau_i - \bar{\tau})^2},$$

де K_j — константа швидкості старіння за температури T_j , s^{-1} ; τ_j — тривалість ізотермічної витримки від початку випробувань до закінчення j -го циклу з ($j = 1, 2, 3, \dots, h$); $\bar{\tau}$ — тривалість ізотермічної витримки (середнє значення).

$$\bar{\tau} = \sum_{j=1}^h \frac{\tau_j}{n}; \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{n},$$

де τ_j — тривалість ізотермічної витримки від початку випробувань до закінчення j -го циклу з ($j = 1, 2, 3, \dots, h$); n — кількість проб.

Для матеріалу ізоляції з ПВХ пластикату

Таблиця 2. Результати експериментальних даних і розрахунку константи швидкості старіння

№ композиції ізоляції	Константа швидкості старіння K , за температури K			
	343	363	383	403
1 (для 6 кВ кабелю)	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
2 (для 3 кВ кабелю)	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
3 (для 1 кВ кабелю)	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
4 (для кабелю до 1 кВ)	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$

$$y_j = \left(\ln \frac{G_0 + a\Delta G_0 - b}{G_0 + a\Delta G_j - b} \right)^{1,6},$$

де G_0, a, b — емпіричні коефіцієнти (відповідно 110,5; 4,50; 270,0); ΔG_j — статистична оцінка математичного сподівання результатів вимірювання показника ΔG на пробах знятих із зразків після ізотермічної витримки протягом τ_j .

$$\Delta G_j = \frac{1}{n} \sum_{z=1}^n \Delta G_z,$$

де n — кількість проб.

Дані експериментальних досліджень оброблялися за допомогою стандартної комп'ютерної програми Microsoft Excel. Графічні залежності будували за допомогою програми Graf 3D. Результати експериментальних даних і розрахунку константи швидкості старіння композицій ПВХ для ізоляції кабельної продукції до 1 кВ, 3 кВ, 6 кВ наведено в табл. 2.



Одночасно проводили дослідження щодо зміни відносного подовження під час розриву в процесі старіння ізоляційних матеріалів. Для кожного матеріалу ізоляції будували залежність між відносним подовженням і значенням показника ΔG . Гранично-допустимі значення показника ΔG визначали за кореляційною залежністю від відносного подовження під час розриву l .

Кореляційні залежності експлуатаційного параметра — відносного подовження під час розриву (l) — було отримано на зразках, виготовлених із застосуванням ПВХ смоли різних виробників. Результати представлено на рис. 2 (а, б, в).

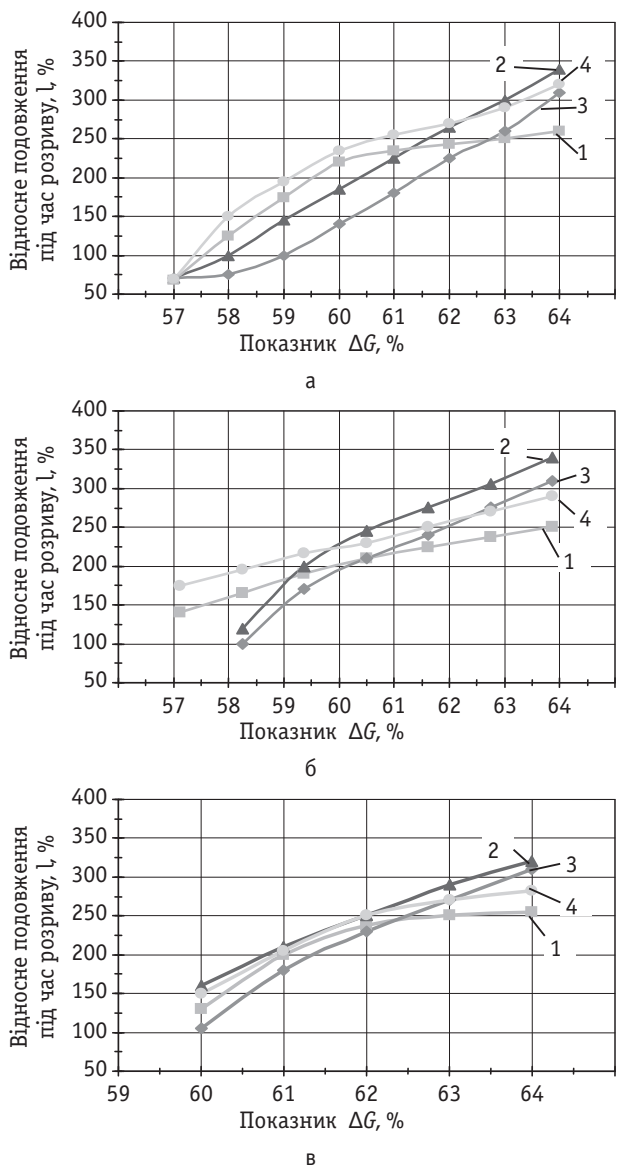


Рис. 2. Залежність відносного подовження під час розриву від показника ΔG
 а) композицій 1, 2, 3, 4 за температури 403 К; б) композицій 1, 2, 3, 4 за температури 383 К; в) композицій 1, 2, 3, 4 за температури 363 К

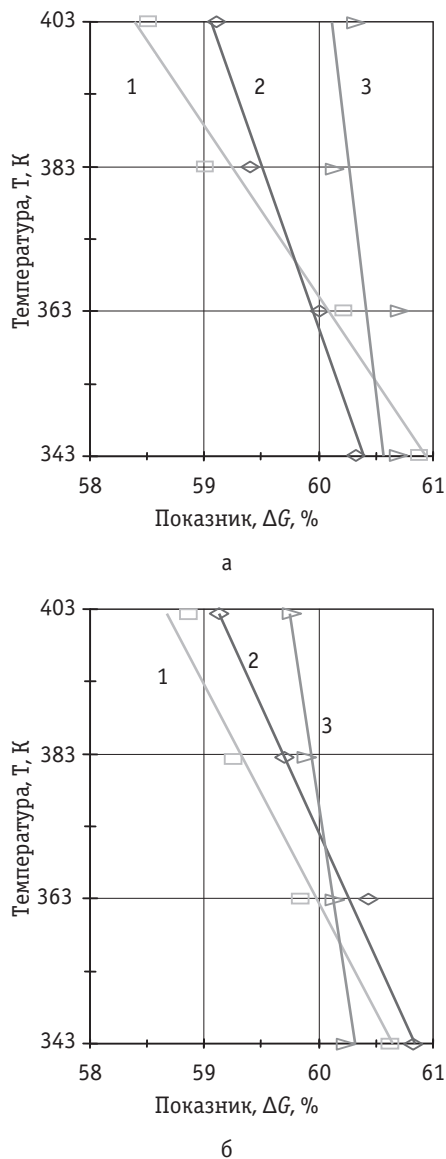


Рис. 3. Залежність комплексного структурного показника ΔG від температури експлуатації
 а) за фіксованого відносного подовження зразків 150 % після старіння; б) за фіксованого відносного подовження зразків 100% після старіння



Із даних досліджень видно, що ізоляційні композиції мають різні значення показників. Найбільш стабільними характеристиками володіє полімерна композиція № 1 для 6 кВ кабелів.

Із отриманих результатів досліджень будували залежності комплексного структурного показника ΔG від температури за фіксованого відносного подовження зразків після старіння (рис. 3).

За значеннями цього показника за температури 70 °С (температура експлуатації КП в нормальному режимі) визначали граничну величину мінімального напруження за формулою [10]:

$$T_{н.м.пр} = \frac{1}{3600 \cdot K_b} \left(\ln \frac{G_0 + a\Delta G_{вих} - b}{G_0 + a\Delta G_{гран} - b} \right)^{1,6}$$

Таблиця 3. Результати розрахунку

№ композиції ізоляції	Гранична величина мінімального напрацювання $T_{н. м. пр'}$ год	Гранична величина мінімального терміну зберігання $T_{зб. м пр'}$ років
	за температури експлуатації КП у нормальному режимі	
1 (для 6 кВ кабелю)	25000	15
2 (для 3 кВ кабелю)	25000	15
3 (для 1 кВ кабелю)	20000	12
4 (для кабелю до 1 кВ)	20000	12

де K_b — верхня довірча межа константи K_e , c^{-1} ; G_0 , a , b — емпіричні коефіцієнти, а граничну величину мінімального терміну зберігання за формулою [9]:

$$T_{зб. м. пр'} = \frac{1}{3,15 \cdot 10^7 \cdot K_{зб. в}} \left(\ln \frac{G_0 + a \Delta G_{вих} - b}{G_0 + a \Delta G_{гран} - b} \right)^{1,6}$$

Результати розрахунку граничної величини мінімального напрацювання і граничної величини мінімального терміну зберігання композицій ПВХ для ізоляції кабельної продукції до 1 кВ, 3 кВ, 6 кВ подано в табл. 3.



ВИСНОВКИ

1. Отримані значення комплексного структурного показника ΔG можуть використовуватися для визначення стану матеріалів ізоляції КП, встановлювати причини виникнення виходу з ладу (діагностичний контроль) і прогнозувати майбутній стан ізоляції КП, щоб попереджати виникнення відмов (прогнознний контроль).

2. Під час розроблення полімерної композиції необхідно враховувати не лише залежності технологічних та експлуатаційних характеристик, але і значення комплексного структурного показника для складання оптимальних полімерних композицій на основі ПВХ для ізоляції КП.

3. Результати досліджень можна застосовувати для розрахунку показників довговічності (терміну служби і мінімального напрацювання) на стадії розроблення і виробництва КП, а також прогнозування надійності КП, яка перебуває в експлуатації. При цьому методика є практично не руйнуючою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Чулеева Е.В., Чулеев В.Л., Золотарев В.М., Василец Л.Г. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида. Теплофизические, реологические и электрофизические свойства // Хімічна промисловість України. — 2011. — № 6 (107). — С. 48—54.
2. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под редакцией д.х.н. Заикова Г.Е. НОТ. Санкт-Петербург, 2008. — 422 с.
3. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. — М.: Химия, 1972. — 420 с.
4. Карпушенко В. П., Щебеню Л. А., Антоненко Ю. П., Науменко О. А. Силові кабелі низької та середньої напруги. Конструювання, технологія, якість. — Харків: Регіон-інформ, 2000. — 376 с.
5. Золотарев В. М., Чулеева Е. В., Чулеев В. Л. Регулирование свойств композиций на основе поливинилхлорида с использованием стабилизаторов, не содержащих свинец, для изоляции кабельной продукции // Електротехніка і електромеханіка. — 2013. — № 4. — С. 54—59.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В.А. Берштейн. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
7. Быстрицкая Е. В., Карпунин О. Н., Крючков А. А. Применение термогравиметрического анализа для прогнозирования десорбции пластификаторов из поливинилхлоридных пластикутов // Высокомолекулярные соединения. — 2006. — Т. 48Б. — № 2. — С. 370—375.
8. Чулеев В. Л., Золотарев В. М., Пахаренко В. А., Чулеева Е. В. Зависимость свойств полимерных композиций на основе ПВХ от состава // Пластические массы. — 2014. — № 5—6. — С. 13—17.
9. ДСТУ ІЕС 60811-1-1:2004: Матеріали ізоляції та оболонки електричних і оптичних кабелів. Загальні методи випробовування. Частина 1-1. Загальна призначеність. Вимірювання товщини та зовнішніх розмірів. Випробовування для визначення механічних властивостей (ІЕС 60811-1-1:2001, IDT).
10. СОУ МПП 29.060.10-115:2006: Кабелі, проводи та шнури. Загальні вимоги по надійності. Методи відповідності вимогам по надійності.
11. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с. ■