

В. М. ЗОЛОТАРЕВ, д-р техн. наук, ген. дир. ПАО «ЗАВОД «ЮЖКАБЕЛЬ», Харьков;

В. Л. ЧУЛЕЕВ, вед. инж. НТЦ ПАО «ЗАВОД «ЮЖКАБЕЛЬ», Харьков;

Е. В. ЧУЛЕЕВА, канд. техн. наук, вед. инж. НТЦ ПАО «ЗАВОД «ЮЖКАБЕЛЬ», Харьков;

Л. Г. ВАСИЛЕЦ, канд. техн. наук, директор НТЦ ПАО «ЗАВОД «ЮЖКАБЕЛЬ», Харьков;

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ КАБЕЛЬНО-ПРОВОДНИКОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по определению структурно-чувствительного параметра и константы скорости старения полимерных композиций на основе поливинилхлорида для изоляции кабельно-проводниковой продукции.

Ключевые слова: поливинилхлорид (ПВХ), структурно-чувствительный параметр, константа скорости старения, изоляция, кабельно-проводниковая продукция

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее известных многотоннажных и практически важных полимерных продуктов, на основе которого получают полумягкие и мягкие (пластифицированные) полимерные композиции, используемые в производстве кабелей и проводов. Основной проблемой ПВХ является его весьма низкая стабильность. Под действием тепла, УФ-света, кислорода, излучений и др. он легко распадается по закону превращения обрамляющих групп с элиминированием хлористого водорода и образованием последовательностей двойных ненасыщенных $C=C$ связей в макромолекулах с появлением нежелательной окраски (от желтой до черной) [1]. Поэтому при хранении, переработке и эксплуатации ПВХ, а также при получении, хранении и использовании полимерных композиций и кабельно-проводниковой продукции (КПП) на его основе необходимо применять совокупность методов, приводящих к повышению устойчивости ПВХ к действию различных факторов, к его стабилизации. В настоящий момент конъюнктура рынка стабилизаторов складывается таким образом, что использование $Ca-Zn$ стабилизаторов является все более экономически и экологически оправданным.

© В.М. Золотарев, Чулеев В.Л., Е.В. Чулеева, Л.Г. Василец, 2013

В [2] показано эффективность использования комплексных стабилизаторов и влияние солей жирных кислот Ca , Zn на теплофизические и эксплуатационные характеристики полимерных композиций на основе ПВХ для изоляции КПП.

В предложенных комплексных системах подавление деструкции ПВХ при переработке и предотвращение деструкции в течение срока службы полученного материала – это функции системы стабилизации, которые обеспечиваются наличием $Ca-Zn$ стабилизаторов и антиоксидантов.

Целью настоящей работы является изучение процесса старения изоляции для кабельно-проводниковой продукции с использованием непрямых методов испытаний на надежность, основанными на физическом прогнозировании.

При проведении исследований использовали ПВХ композиции, изготовленные на базе суспензионных ПВХ смол следующих марок: – S-PVC OXYVINIL 240, США; – KSF-70 Карпатнефтехим, Украина; – S-70-PVC-S Polanvinil, Польша. В состав композиции входят: пластификатор (диоктилфталат), стабилизаторы (соли жирных кислот Ca и Zn), антиоксидант, технологическая добавка.

Полимерные композиции изготавливались смешением исходных компонентов в лабораторном смесителе. Полученную смесь вальцевали на лабораторных вальцах. Промышленные партии изготавливались на линии компаундирования ПВХ пластикаторов фирмы REPKON.

Оценку надежности проводили по состоянию изоляции, определенному по показателю относительного удлинения при разрыве (l , %). Определение относительного удлинения до и после старения образцов полимерных композиций проводили в соответствии с ДСТУ ІЕС 60811-1-1:2004 [3].

Предел текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-АМ при температуре 170 °С и нагрузке 100 Н по ГОСТ 11645-65 [4].

При испытаниях на надежность материала изоляции из ПВХ пластика оценку проводили по структурно-чувствительному показателю ΔG . Определение показателя ΔG проводили методом TGA на приборе $TGA/DSC 1/1000 SF$ фирмы METTLER TOLEDO.

Определяли величины показателя ΔG в начальном состоянии (ΔG_0) и после изотермической выдержки (ΔG_j) ПВХ пластикаторов.

От каждого образца изоляции отбирали три пробы, каждая из которых имела массу от 10 мг до 20 мг. Отобранную пробу помещали в керамический тигель прибора $TGA/DSC 1/1100 SF$. Запускали, ранее составленную, температурную программу прибора: нагрев от 25 °С до 350 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин и выдержка образца при температуре 350 °С – 20 мин.

Обработка кривой была проведена программой «Mathematics» прибора TGA/DSC 1/1000 SF с выводом на экран монитора конечных результатов измерения величины показателя ΔG_0 (рис. 1).

По результатам проведенных испытаний делали оценку достаточности испытанных проб.

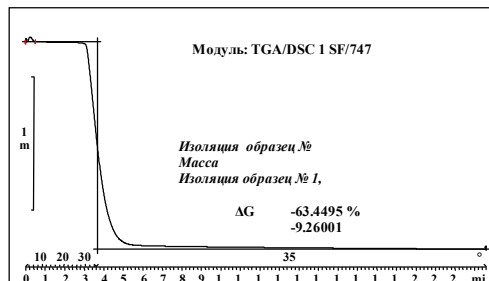


Рис. 1 – Кривая результата измерения величины показателя ΔG

Необходимое для испытаний количество проб (n) должно удовлетворять соотношению

$$n \geq \frac{t_{\alpha}^2 \cdot V_x^2}{\gamma} \quad (1)$$

где t_{α} – квантиль Стьюдента для достоверности α и числа степеней свободы $n - 2$; γ – предельная относительная погрешность измерения (рекомендуется принимать равной 0,02); V_x – коэффициент вариации для результатов измерения;

$$V_x = \frac{\sigma}{\bar{v}} \quad (2)$$

где σ – статистическая оценка среднеквадратичного отклонения; \bar{v} – статистическая оценка математического ожидания результатов измерения (среднее значение);

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{z=1}^n (v_z - \bar{v})^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

где v_z – результат измерения величины ΔG z -ой пробы ($z=1,2,\dots,n$); \bar{v} – статистическая оценка математического ожидания результатов измерения (среднее значение); n – количество проб.

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum_{z=1}^n v_z \quad (4)$$

где v_z – результат измерения величины ΔG z -ой пробы ($z = 1,2,n$); n – количество проб.

Значение квантиля Стьюдента выбирали для достоверности 0,95.

Каждую группу отобранных образцов подвергали изотермической выдержке в одном из трех тепловых режимов.

Температуры тепловых режимов устанавливали отличными не менее, чем на пять градусов одна от другой, при этом максимальная температура испытаний была такой, что на протяжении испытаний не происходило дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Изотермическую выдержку образцов проводили циклами, количество циклов выдержки – четыре. Длительность каждого цикла устанавливали в зависимости от температуры, чем выше температура, тем меньше длительность, но не менее 24 часа.

Длительности циклов изотермической выдержки приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Длительности циклов изотермической выдержки

Тип материала	Длительность выдержки τ , ч, при температуре, °C		
	90	110	130
Изоляция (ПВХ пластикат)	300	150	25
	600	225	50
	900	300	75
	1200	375	100

Константу скорости старения при каждой температуре рассчитывали методом наименьших квадратов по формуле [5]

$$K_j = \frac{1}{3600} \cdot \frac{\sum_{j=1}^h (\tau_j - \bar{\tau})(y_j - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (\tau_j - \bar{\tau})^2} \quad (5)$$

где K_j – константа скорости старения при температуре T_j , c^{-1} ; τ_j – длительность изотермической выдержки от начала испытаний до окончания j -го цикла из ($j=1,2,3,\dots,h$); $\bar{\tau}$ – длительность изотермической выдержки (среднее значение);

$$\bar{\tau} = \sum_{j=1}^h \frac{\tau_j}{n} \quad (6)$$

где τ_j – длительность изотермической выдержки от начала испытаний до окончания j -го цикла из ($j=1,2,3,\dots,h$); n – количество проб;

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n \frac{y_j}{n}, \quad (7)$$

Для материала изоляции из ПВХ пластика

$$y_j = \left(\ln \frac{G_0 + a\Delta G_0 - b}{G_0 + a\Delta G_j - b} \right)^{1,6}, \quad (8)$$

где G_0 , a , b – эмпирические коэффициенты (соответственно 110,5; 4,50; 270,0); ΔG_j – статистическая оценка математического ожидания результатов измерения показателя ΔG на пробах снятых с образцов после изотермической выдержки в течение τ_j .

$$\Delta G_j = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \Delta G_j, \quad (9)$$

где ΔG_j – статистическая оценка математического ожидания результатов измерения показателя ΔG на пробах, которые отобраны от образцов после изотермической выдержки в течение τ_j ; n – количество проб.

Данные экспериментальных исследований обрабатывались при помощи стандартной компьютерной программы Microsoft Excel.

Графические зависимости строили при помощи программы Graf 3D.

Результаты экспериментальных данных и расчета константы скорости старения для композиций изоляции на основе ПВХ пластиков приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментальных данных и расчета константы скорости старения

№ композиции изоляции	Константа скорости старения К, при температуре, °С		
	90	110	130
1 (ПВХ смола США)	$9,1 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
2 (ПВХ смола Калуш)	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
3 (ПВХ смола Польша)	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
4 (ПВХ смола СШАx1,5CaSt)	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
5 (ПВХ смола СШАx1,25CaSt)	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$

Одновременно проводили исследования по изменению относительного удлинения при разрыве в процессе старения изоляционных материалов.

Для каждого материала изоляции строили зависимость между относительным удлинением и значением показателя ΔG .

Гранично-допустимые значения показателя ΔG определяли по корреляционной зависимости от относительного удлинения при разрыве l .

Корреляционные зависимости эксплуатационного параметра – относительного удлинения при разрыве (l) были получены на образцах, изготовленных с применением ПВХ смолы разных производителей.

Результаты представлены на рис. 1 (а, б, в).

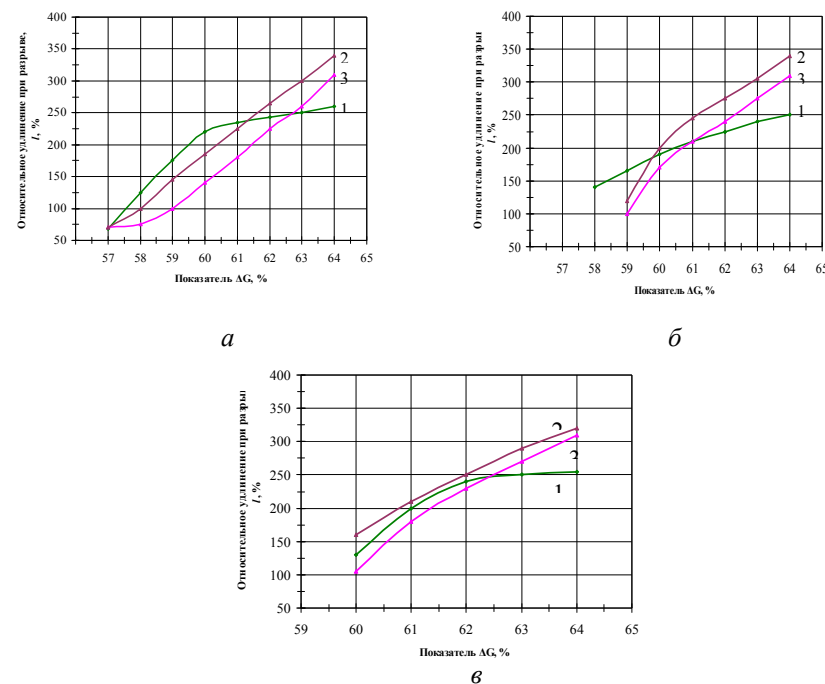


Рис. 2 – Зависимость относительного удлинения при разрыве от показателя ΔG : а – композиций 1, 2, 3 при температуре 130 °С; б – композиций 1, 2, 3 при температуре 110 °С; в – композиций 1, 2, 3 при температуре 90 °С

Из данных исследований видно, что изоляционные композиции имеют различные значения показателей в зависимости от используемой смолы. Наиболее стабильными характеристиками обладает полимерная композиция на основе смолы S-PVC OXYVINIL 240.

Важное значения при производстве КПП имеют технологические свойства ПВХ пластиков. В качестве критерия оценки технологичности материалов исследуемых полимерных композиций использовали показатель текучести расплава (ПТР).

Для оптимизации процессов переработки в состав комплексных Ca-Zn стабилизаторов вводили стеарат кальция. Этот ингредиент обеспечивает как внутренний, так и внешний смазывающий эффект.

Поэтому целесообразно было провести исследования по влиянию этого ингредиента как на технологические (ПТР), так и эксплуатационные характеристики исследуемых композиций изоляционных материалов (предел прочности при разрыве, относительное удлинение при разрыве, структурно-чувствительный показатель).

По полученным результатам строили график зависимости ПТР, прочности при разрыве (σ) и относительного удлинения при разрыве (l), а также комплексного структурного показателя (ΔG) от содержания стеарата кальция. Результаты представлены на рис. 2, 3, 4 (а, б, в).

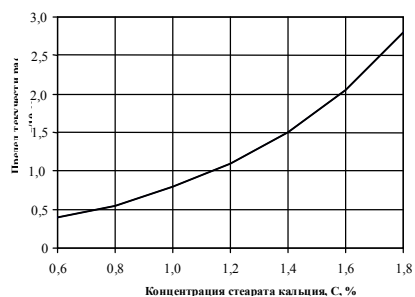


Рис. 3 – Зависимости ПТР от содержания стеарата кальция

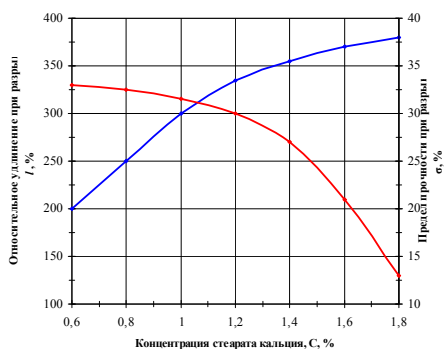


Рис. 4 – Зависимость прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве от содержания стеарата кальция

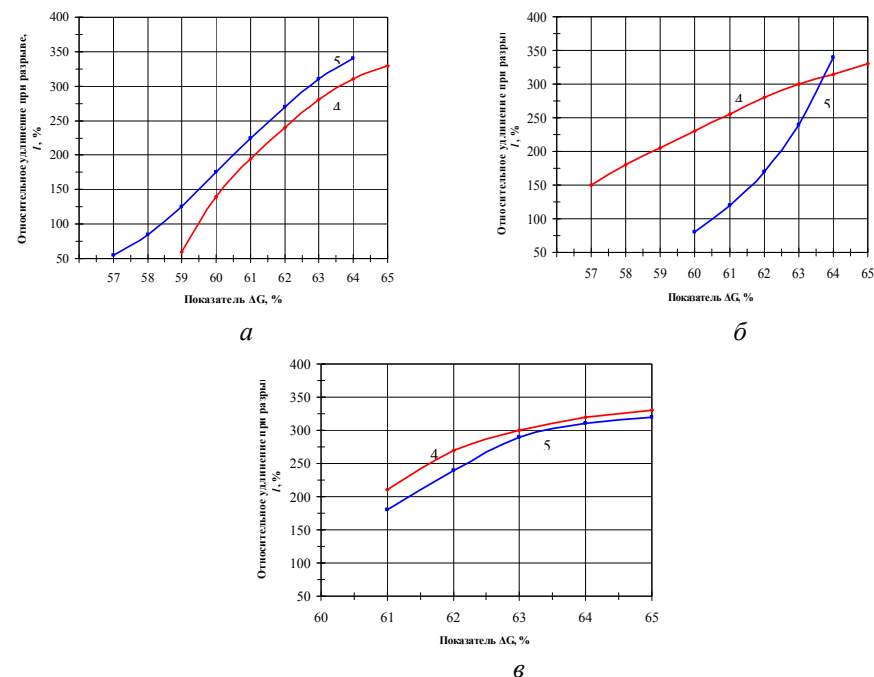


Рис. 5 – Зависимость относительного удлинения при разрыве от показателя ΔG : а – композиций 4, 5 при температуре 130 °С; б – композиций 4, 5 при температуре 110 °С; в – композиций 4, 5 при температуре 90 °С

Из представленных данных видно, что с увеличением концентрации стеарата кальция улучшаются технологические параметры полимерной композиции – увеличивается ПТР (рис. 2). Одновременно снижается предел прочности при разрыве и увеличивается относительное удлинение при разрыве (рис. 3). Комплексный структурный показатель также снижается при увеличении концентрации стеарата кальция (рис. 4 а, б, в), особенно резкое снижение наблюдается при температуре 110 °С.

Таким образом, при разработке полимерной композиции необходимо учитывать не только зависимости технологических и эксплуатационных характеристик, но и значение комплексного структурного показателя для составления оптимальных полимерных композиций на основе ПВХ для изоляции КПП. Полученные параметры могут использоваться для определения состояния материалов изоляции КПП, устанавливать причины возникновения выхода из строя (диагностический контроль) и

прогнозировать будущее состояние изоляции КПП для того, чтобы предупреждать возникновение отказов (прогнозный контроль).

Результаты исследований можно применять для расчета показателей долговечности (срока службы и минимальной наработки) на стадии разработки и производства КПП, а также прогнозирования надежности КПП, которая находится в эксплуатации. При этом, методика является практически не разрушающей.

Список литературы: 1. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под редакцией д.х.н. Заикова Г. Е. НОТ. Санкт-Петербург, – 2008. – 422 с.; 2. Чулеева Е. В., Чулеев В. Л., Золотарев В. М., Василюк Л. Г. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида. Теплофизические, реологические и электрофизические свойства // Хімічна промисловість України, – 2011. – № 6. – С. 48-54; 3. 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)»; 4. ГОСТ 11645-73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов». 5. СОУ МПП 29.060.10-115:2006 «Кабелі, проводи і шнури. Загальні вимоги по надійності. Методи оцінки відповідності вимогам по надійності».

Поступила в редколлегию 15.02.2013

УДК 678

Определение структурно-чувствительного показателя и константы скорости старения полимерных композиций на основе поливинилхлорида для изоляции кабельно-проводниковой продукции / В. М. Золотарев, В. Л. Чулеев, Е. В. Чулеева, Л. Г. Василюк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: надійність та енергоефективність. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2013. – №.17 (990). – С.68-76. Бібліогр.: 5 назв. Іл.: 5. Табл.:2.

Представлені результати теоретичних і експериментальних досліджень за визначенням структурно-чутливого параметра і константи швидкості старіння полімерних композицій на основі полівинілхлориду для ізоляції кабельно-провідникової продукції.

Ключові слова: полівинілхлорид (ПВХ), структурно-чутливий параметр, константа швидкості старіння, ізоляція, кабельно-провідникова продукція

The results of theoretical and experimental researches on determination of structure-sensitive parameter and senescence speed constant of polymeric compositions on the basis of PVC for the isolation of cable-explorer products are presented.

Keywords: PVC, structure-sensitive parameter, senescence speed constant, isolation, cable-explorer products, polymeric composition