

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ КАБЕЛЬНО-ПРОВОДНИКОВОЙ ПРОДУКЦИИ. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Представлені результати теоретичних і експериментальних досліджень по розробці полімерних композицій на основі смол ПВХ різних виробників для ізоляції кабельно-провідникової продукції, які забезпечують комплекс технічних властивостей по технологічності і експлуатаційним характеристикам. Вивчені основні відмінності теплофізичних, реологічних і електрофізичних характеристик залежно від використовуваних смол ПВХ.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке полимерных композиций на основе смол ПВХ различных производителей для изоляции кабельно-проводниковой продукции, обеспечивающих комплекс технических свойств по технологичности и эксплуатационным характеристикам. Изучены основные отличия теплофизических, реологических и электрофизических характеристик в зависимости от используемых ПВХ смол.

Полимерные композиции на основе поливинилхлорида (ПВХ) широко используют в производстве кабелей и проводов [1]. На рынке Украины появился большой ассортимент поливинилхлоридных смол различных производителей. Разумеется, качество этих полимеров различное.

Целью настоящей работы являлось изучение теплофизических, реологических и эксплуатационных характеристик полимерных композиций на основе смол ПВХ различных производителей для изготовления изоляции кабельно-проводниковой продукции.

При проведении исследований использовали ПВХ композиции, изготовленные на базе суспензионных ПВХ смол следующих марок:

- S-PVC OXYVINIL 240, США (композиция № 1);
- KSF-70 Карпатнефтехим, Украина (композиция № 2);
- S-70-PVC-S Polanvil, Польша (композиция № 3).

В состав композиций входят: пластификатор (диоктилфталат), стабилизаторы (соли жирных кислот Ca и Zn), антиоксидант, технологическая добавка.

Полимерные композиции получали смешением исходных компонентов в лабораторном смесителе. Полученную смесь вальцевали на лабораторных вальцах. Промышленные партии изготавливались на линии компаундирования ПВХ пластиков фирмы REPKON. Наложение изоляции на КПП производили на линиях изолирования ME 160, ME 90.

Исследования реологических характеристик проводили методом капиллярной вискозиметрии согласно общепринятой методики на приборе ИИРТ-АМ с обработкой результатов при помощи стандартной компьютерной программы Microsoft Excel. Графические зависимости строились с помощью программы Graph 3D.

Серия опытов по изучению фазовых переходов, процессов термоокислительной деструкции была проведена на приборе термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей колориметрии TGA/DSC 1/1100 SF и DSC 1 фирмы METTLER TOLEDO при скорости нагрева 3 град/мин и 10 град/мин.

Определение физико-механических характеристик проводили в соответствии с ДСТУ ІЕС 60811-1-1:2004 [2] со статистической обработкой результатов. Диэлектрические показатели – в соответствии с ГОСТ 6433.1-71 [3].

Важную роль в процессах переработки ПВХ композиций (нанесение изоляции) имеют теплофизические характеристики.

Из данных DSC исследований (рис. 1, табл. 1) видно, что температуры стеклования для смол отличаются незначительно, однако области фазового перехода стеклования более широкие для смол S-PVC OXYVINIL 240 и KSF-70 по сравнению со смолой S-70-PVC-S Polanvil.

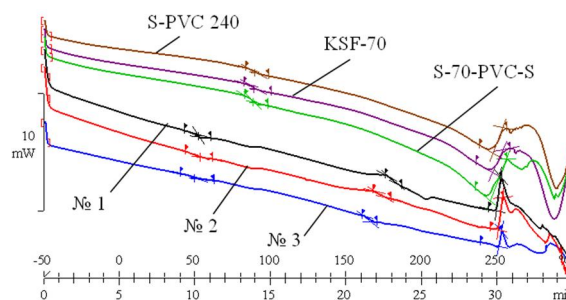


Рис. 1. DSC исследования смол ПВХ различных производителей и полимерных композиций № 1-3 на их основе

Для полимерных композиций наблюдается сдвиг базовой линии фазового перехода стеклования в область более низких температур, а также расширение области перехода для композиций № 1, № 2.

Кроме того, удельная теплоемкость процесса стеклования также уменьшается. Эти значительные изменения происходят в результате увеличения молекулярной массы между зацеплениями и снижением межмолекулярного взаимодействия. По температуре стеклования определяется время охлаждения.

Переход аморфных полимеров в вязкотекучее состояние происходит при температуре близкой к температуре текучести. Определение температуры текучести необходимо, чтобы установить минимальную температуру переработки полимерных композиций и тем самым уменьшить развитие необратимых деформаций.

Интервал температур между температурой текучести (T_T) и температурой термоокислительной деструкции (T_D) определяет в первом приближении температурную область переработки исследуемых ПВХ композиций.

Таблица 1
Результаты DSC исследования смол ПВХ различных производителей и полимерных композиций № 1-3 на их основе

№ композиции	Начало эффекта, °С	Средняя точка эффекта, °С	Окончание эффекта, °С	ΔСр, Дж/(г·К)	Температура текущей, (T _m), °С		Температура термоокислительной деструкции, (T _d), °С
					Начало эффекта, °С	Окончание эффекта, °С	
ПВХ смола S-PVC 240	85,94	89,91	92,14	0,242	-	-	246,68
ПВХ смола KSF-70	85,49	89,26	92,02	0,226	-	-	246,19
ПВХ смола S-70-PVC	86,78	88,47	89,42	0,159	-	-	245,15
1	51,77	52,22	52,80	0,175	718,4	183,11	248,52
2	46,23	53,47	54,17	0,149	168,68	175,57	249,80
3	44,83	50,44	52,79	0,104	161,63	166,64	248,55

Температура термоокислительной деструкции, в то же время, не является определяющей для выбора максимально-допустимой температуры переработки. Эта температура фактически всегда ниже, поскольку зависит от интенсивности разложения полимера и времени пребывания композиций в нагретом состоянии. Для этого были проведены исследования образцов в статическом состоянии при воздействии температуры 180 °С и 190 °С (табл. 2).

Таблица 2
Стойкость полимерных композиций к термоокислительной деструкции

Наименование показателя	№ полимерной композиции		
	1	2	3
Время выдержки до появления черной окраски при температуре:			
- 180 °С, мин	180	165	150
- 190 °С, мин	120	110	100

Также для определения режимов переработки проведены реологические исследования ПВХ композиций. Реологические свойства ПВХ композиций изучали при температуре 170-200 °С и нагрузках 21,6 Н, 38 Н, 50 Н, 100 Н, 125 Н, 216 Н.

По полученным данным рассчитывали напряжения сдвига, скорости сдвига и эффективную вязкость по следующей методике:

Напряжение сдвига определяли по формуле [4]

$$\tau = (P - P_{ex}) \frac{r}{2L\pi R^2}, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; P – давление, необходимое для обеспечения расхода через капилляр, дин; P_{ex} – входные потери, дин; R – радиус цилиндра, см; r – радиус капилляра, см; L – длина капилляра, см.

Скорость сдвига определяли по формуле [4]

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}, \quad (2)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹; Q – расход материала, см³/с ($Q = 2\pi R h$, где h – стационарная скорость погружения поршня, см/с; R – радиус цилиндра, см); r – радиус капилляра, см.

Эффективную вязкость определяли по формуле [4]

$$\eta_{ef} = \tau / \dot{\gamma}, \quad (3)$$

где η_{ef} – эффективная вязкость, Па·с.

Строили графики логарифмической зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, эффективной вязкости от скорости сдвига и графики эффективной вязкости от скорости сдвига.

Из рис. 2-4 видно, что при температуре 170 °С композиции № 1 и № 2 перерабатываются при более высоких напряжениях сдвига по сравнению с полимерной композицией № 3. При температуре 190 °С диапазон напряжений сдвига значительно сужается, а при температуре 200 °С снова расширяется, особенно в области малых скоростей сдвига.

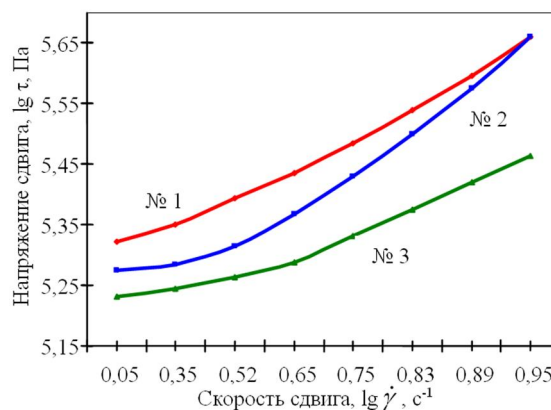


Рис. 2. Логарифмическая зависимость напряжения сдвига расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 170 °С и длине капилляра 8 мм

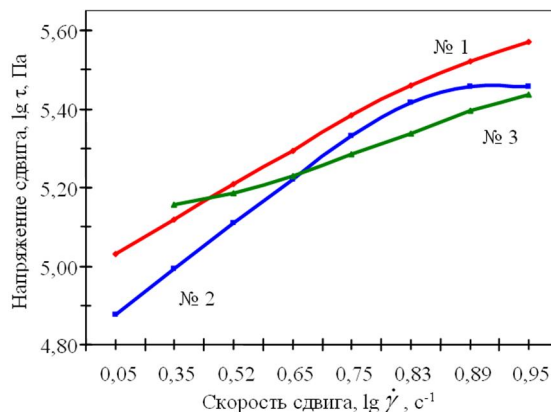


Рис. 3. Логарифмическая зависимость напряжения сдвига расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 190 °С и длине капилляра 8 мм

Зависимость вязкости расплава полимеров от температуры (рис. 5-7) имеет нелинейный характер, и влияние температуры при различных скоростях сдвига неоднозначно.

Если сравнить изменение вязкости с повышением температуры при малых скоростях сдвига, то оно значительно больше, чем при больших. Это объясняется тем, что течение при низких скоростях не вызывает значи-

тельного разрушения микроблоков и узлов пространственной сетки, а при высоких температурах происходит их разрушение под действием тепловой флуктуации и вязкость с ростом температуры сильно уменьшается.

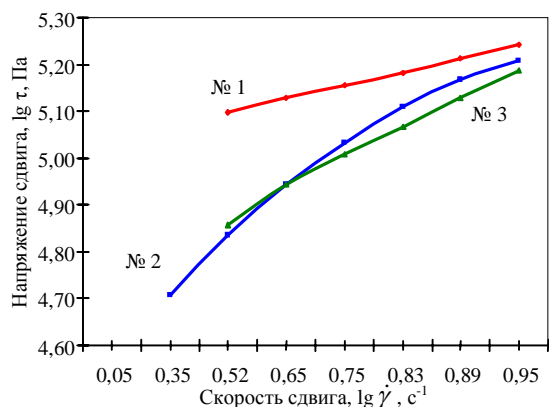


Рис. 4. Логарифмическая зависимость напряжения сдвига расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 200 °С и длине капилляра 8 мм

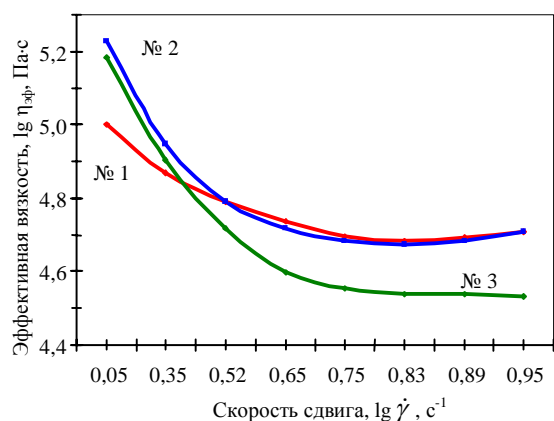


Рис. 5. Логарифмическая зависимость эффективной вязкости расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 170 °С и длине капилляра 8 мм

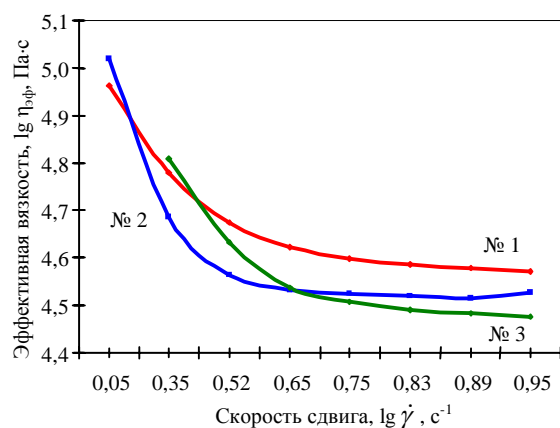


Рис. 6. Логарифмическая зависимость эффективной вязкости расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 190 °С и длине капилляра 8 мм

При больших скоростях течения, когда структуры практически уже разрушены, изменение вязкости при повышении температуры незначительно.

Эффективная вязкость имеет стабильные значения при температуре расплава 170-190 °С (рис. 5-7) и скорости сдвига 5,6-8,9 с⁻¹ (рис. 8).

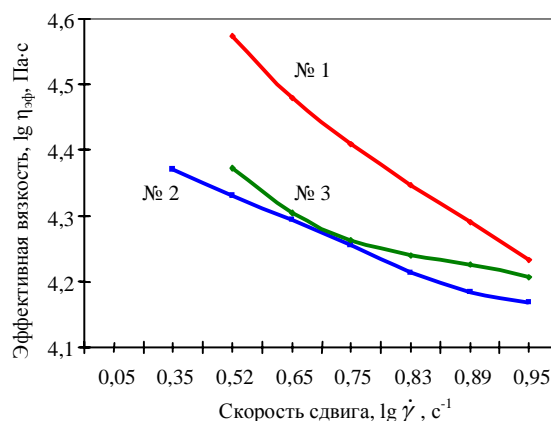


Рис. 7. Логарифмическая зависимость эффективной вязкости расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 200 °С и длине капилляра 8 мм

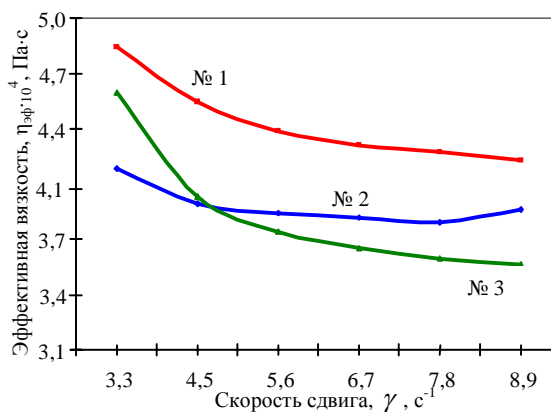


Рис. 8. Зависимость эффективной вязкости расплава полимерных композиций № 1-3 от скорости сдвига при температуре 190 °С и длине капилляра 8 мм

Проведены испытания физико-механических, электрических характеристик ПВХ композиций, результаты которых приведены в табл. 3

Таблица 3

Свойства ПВХ композиций

№ п/п	Наименование показателей	Результаты испытаний для ПВХ композиций		
		1	2	3
1	Удельное объемное электрическое сопротивление при температуре 20 °С, Ом·см	3,77·10 ¹⁴	4,17·10 ¹⁴	2,03·10 ¹⁴
2	Прочность при разрыве, МПа	246,5	241,8	240,5
3	Относительное удлинение при разрыве, %	330	340	360
4	Сохранение прочности при разрыве после выдержки при температуре 100 ± 2 °С в течение 7 суток, МПа (%)	250 (100,4)	232,8 (96,2)	239,3 (99,5)
5	Сохранение относительного удлинения при разрыве после выдержки при температуре 100±2 °С в течение 7 суток, % (%)	300 (90,9)	300 (88,2)	300 (83,3)

Результаты проведенных исследований показывают, что все композиции ПВХ пластикатов соответствуют требованиям ДСТУ ІЕС 60502-1:2009 [5].

Полимерные композиции № 1 и № 2 обладают более высокими показателями удельного объемного электрического сопротивления; сохранением относительного удлинения при разрыве после выдержки при температуре 100 ± 2 °С в течение 7 суток.

В соответствии с данными реологических исследований полимерные композиции № 1 и № 2 перерабатываются при более высоких напряжения сдвига, однако интенсивность их разложения при температурах 180-190 °С ниже, что расширяет температурный диапазон переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпушенко В.П., Шебенюк Л.А., Антонещ Ю.П., Науменко О.А. Силові кабелі низької та середньої напруги. Конструювання, технологія, якість. Х.: Регіон-інформ, 2000. – 376 с.
2. 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, ІДТ).
3. ГОСТ 6433.1-71 Методы электрических испытаний. Условия окружающей среды при нормализации, кондиционировании и испытании.
4. Теплофизические и реологические характеристики полимеров Справочник под редакцией академика Ю.С. Липатова. – К.: Наук. думка. – 1977. – 244 с.
5. ДСТУ ІЕС 60502-1:2009 Кабелі силові з екструдованою ізоляцією і арматура до них на номінальну напругу від 1 кВ ($U_m = 1,2$ кВ) до 30 кВ ($U_m = 36$ кВ) Част. 1. Кабелі на номінальну напругу 1 кВ ($U_m = 1,2$ кВ) і 3 кВ ($U_m = 3,6$ кВ) (ІЕС 60502-1:2004, ІДТ).

Bibliography (transliterated): 1. Karpushenko V.P., Schebenyuk L.A., Antonec' Yu.P., Naumenko O.A. Silovi kabeli niz'koї ta seredn'oi napруги. Konstruyuvannya, tehnologiya, yakist'. H.: Region-inform, 2000. - 376 s. 2. DSTU IEC 60811-1-1:2004 Materiali izolyacii ta obolonok elektrichnih i optichnih kabeliv. Zagal'ni metodi viprobuvuvannya.

Chastina 1-1. Zagal'na priznachenist'. Vimiryuvannya tovschini ta zovnishnih rozmiriv. Viprobuvuvannya dlya viznachennya mehanichnih vlastivostej (IES 60811-1-1:2001, IDT). 3. GOST 6433.1-71 Metody `elektricheskikh ispytanij. Usloviya okruzhayuschej sredy pri normalizacii, kondicionirovanii i ispytanii. 4. Teplofizicheskie i reologicheskie harakteristiki polimerov Spravochnik pod redakciej akademika Yu.S. Lipatova. - K.: Nauk. dumka. - 1977. - 244 s. 5. DSTU IEC 60502-1:2009 Kabeli silovi z ekstrudovanoju izolyacieju i armatura do nih na nominal'nu napругu vid 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) do 30 kV ($U_m = 36$ kV) Chast. 1. Kabeli na nominal'nu napругu 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) i 3 kV ($U_m = 3,6$ kV) (IES 60502-1:2004, IDT).

Поступила 13.12.2011

Гурин Анатолий Григорьевич, д.т.н., проф.,
Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
кафедра "Электроизоляционная и кабельная техника"
61002, Харьков, ул Фрунзе, 21
тел. (057) 7076663

Чулеева Елена Владимировна, к.т.н.,
Чулеев Владимир Леонидович,
Шурупова Алина Альбертовна,
Кулешова Татьяна Анатольевна
ПАО "ЗАВОД "ЮЖКАБЕЛЬ", научно-технический центр
61099, Харьков, ул. Автогенная, 7
тел. (057) 7545312

Gurin A.G., Chuleyeva O.V., Chuleyev V.L., Shurupova A.A.,
Kuleshova T.A.

PVC compounds for insulation of PVC cable-conductor products. Thermophysical, reological and electrophysics properties.

The article presents results of theoretical and experimental research on polymeric compositions development on the basis of PVC of different producers for cable-conductor insulation to provide complex technical properties as for manufacturability and performance figures. The basic distinctions of thermophysical, reological and electrophysical characteristics are studied depending on the PVC used.

Key words – PVC, polymeric composition, temperature of phase transitions, destruction, reological properties, performance figures.