



DOI 10.52350/2072215X_2022_1_21

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА СТОЙКОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКОМУ ОКИСЛЕНИЮ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ИЗОЛЯЦИИ

THE INFLUENCE OF POLYPROPYLENE ADDITION TO POLYETHYLENE INSULATION ON ITS RESISTANCE TO THERMAL OXIDATION

A.A. Kryuchkov, *Cand. Sc. (Chemistry),
Leading Research Scientist, OJSC VNIKIP;*
T.A. Stepanova, *Research Scientist, OJSC VNIKIP;*
M.Yu. Shuvalov, *Dr. Sc. (Engineering),
Director of Research Area – Division Manager,
OJSC VNIKIP*

А.А. Крючков, *канд. хим. наук, ведущий научный
сотрудник ОАО «ВНИИКП»;*
Т.А. Степанова, *научный сотрудник ОАО «ВНИИКП»;*
М.Ю. Шувалов, *д-р техн. наук, директор
научного направления – заведующий отделением
ОАО «ВНИИКП»*

Аннотация. Рассмотрен случай аномально быстрого окисления полиэтиленовой изоляции в образце сигнально-блокировочного кабеля в ходе его испытаний на тепловое старение. По мнению авторов, причина отмеченного явления состоит в присутствии в материале небольшой примеси полипропилена, который инициирует и ускоряет окисление полиэтилена. Для доказательства использованы методы ДСК и ИК-микроскопии. Показано, что начальная стадия быстрого окисления полиэтилена локализована в объёме полимера. Наблюдаемые визуально зоны очень сильно окисленного полиэтилена имеют размеры, начиная от нескольких десятков микрометров.

Ключевые слова: полиэтилен, полипропилен, окисление, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная Фурье-микроспектроскопия

Abstract. The case of abnormally fast oxidation of signal cable polyethylene (PE) insulation during its thermal ageing test is considered. According to the authors' opinion the presence of small amount of polypropylene (PP) in the material is responsible for this phenomenon – PP initiates and accelerates the PE oxidation. DSC and micro-FTIR have been used as analytical methods. The initial stage of the fast oxidation is localized in the polymer volume. The visually observed areas of highly oxidized PE have dimensions starting from tens of microns.

Key words: polyethylene, polypropylene, oxidation, Differential Scanning Calorimetry, Fourier Transfer Infrared Microspectroscopy

*Материал поступил в редакцию 13.01.2022
E-mail: a.kryuchkov@vniikp.ru
shuvalov@vniikp.ru*

Все без исключения современные композиции полиэтилена для изоляции низковольтных проводов и кабелей характеризуются высокой стойкостью к окислению, что обеспечивает длительный срок эксплуатации кабельных изделий.

В настоящей статье рассматривается случай аномально быстрого окисления полиэтиленовой изо-

ляции одного из кабелей для сигнализации и блокировки, с которым мы столкнулись при проведении его испытаний на термическое старение. В ходе одного из периодических осмотров кабеля были обнаружены микроскопические образования сине-зелёного цвета на жилах под изоляцией. Изображение одного из них приведено на рис. 1.

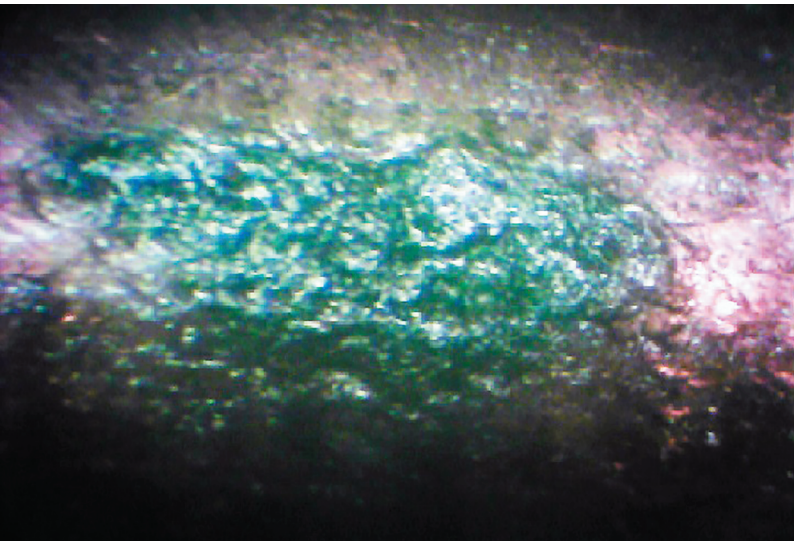


Рис. 1. Фотомикрография образования на жиле под изоляцией после термического старения при 90 °С в течение 63 суток. Размеры объекта приблизительно 100×200 мкм

Естественно было предположить, что данные образования представляют собой некую соль меди, образовавшуюся при взаимодействии карбоксильных групп окисленного полиэтилена (ПЭ) с оксидной плёнкой на поверхности жилы. Данное предположение полностью подтверждается результатами исследования материала изоляции методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

На рис. 2 приведены кривые ДСК образцов изоляции после разных сроков термического старения кабеля при температуре 90 °С, демонстрирующие резкое снижение термоокислительной стабильности материала.

Также ИК-спектры непосредственно свидетельствуют об интенсивном окислении материала изоляции, особенно в местах коррозии жилы (рис. 3).

О вероятной химической природе продуктов коррозии жилы можно судить по результатам моделирования их ИК-спектра (рис. 4).

Таким образом, есть основания считать, что микроскопические области на поверхности медной жилы проводов после их термического старения являются зонами глубоко окисленного ПЭ, который представляет собой, по сути, частично этерифицированную полиэтилен (поликарбоновую) кислоту в смеси с её медной солью.

Если говорить о количественной стороне рассматриваемого явления, то в своей практике мы впервые наблюдали столь быстрое и интенсивное окисление ПЭ. Как правило, термическое старение образцов ПЭ, будь то пластины или изоляция кабеля, на воздухе при температуре 130 °С в течение 6 месяцев приводит к образованию продуктов окисления в концентрации 0,03–0,07 моль/кг. Для сравнения, в местах коррозии через 2 месяца при 90 °С материал изоляции содержит 0,34 моль/кг, что соответствует,

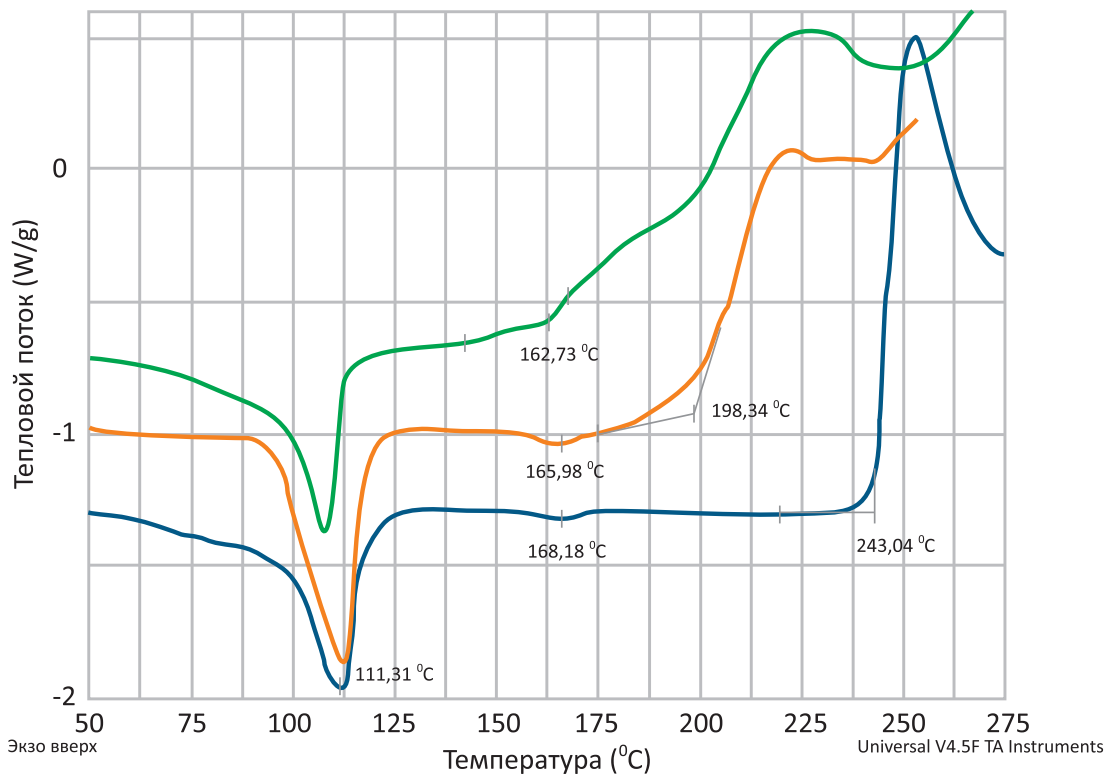


Рис. 2. Кривые ДСК образцов ПЭ-изоляции (снизу вверх): до термического старения ($T_{но} = 243$ °С); после термического старения 48 суток при 90 °С ($T_{но} = 198$ °С); после термического старения 63 суток при 90 °С ($T_{но} = 163$ °С)

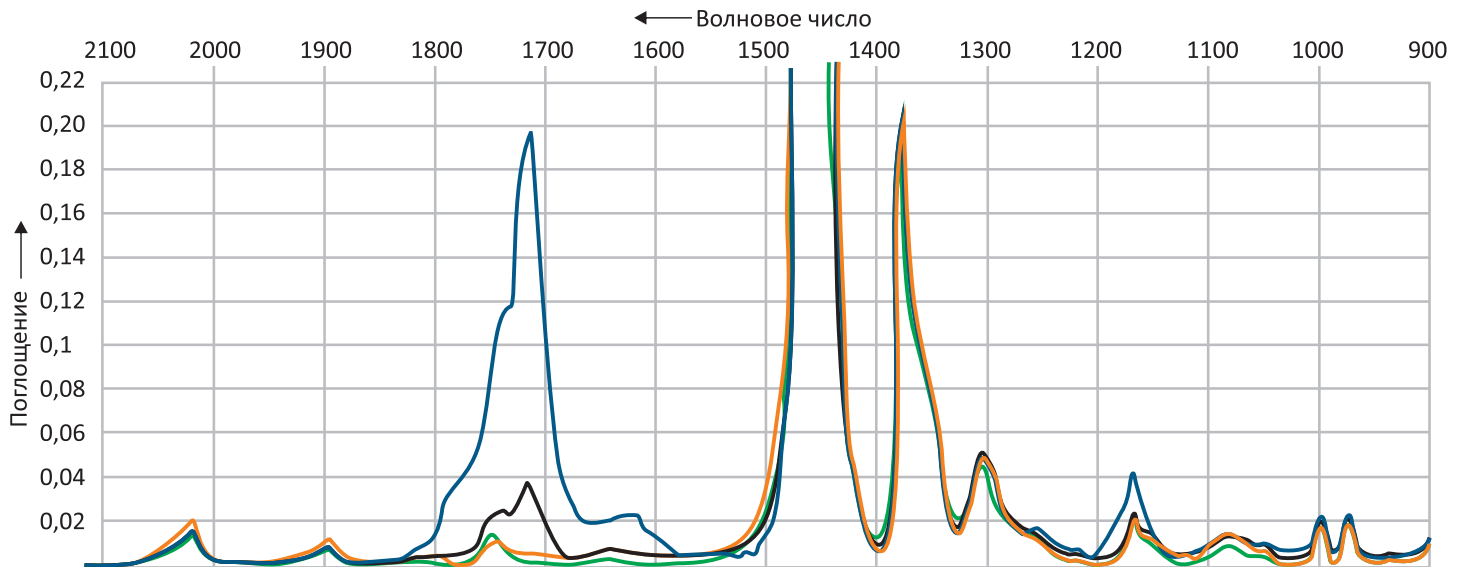


Рис. 3. ИК-спектры ПЭ-изоляции после термического старения при 90 °С: зелёный – до старения; красный – 48 суток; чёрный – 63 суток; синий – 63 суток, участок с сине-зелёными образованиями на жиле (спектр получен методом ИК Фурье-микроспектроскопии [1], разрешение 8 см⁻¹, 70 сканов, охлаждаемый жидким азотом детектор КРТ (кадмий-ртуть-теллур), диафрагма 50×50 мкм). Область 1800–1600 см⁻¹ – полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп и карбоксилат-анионов

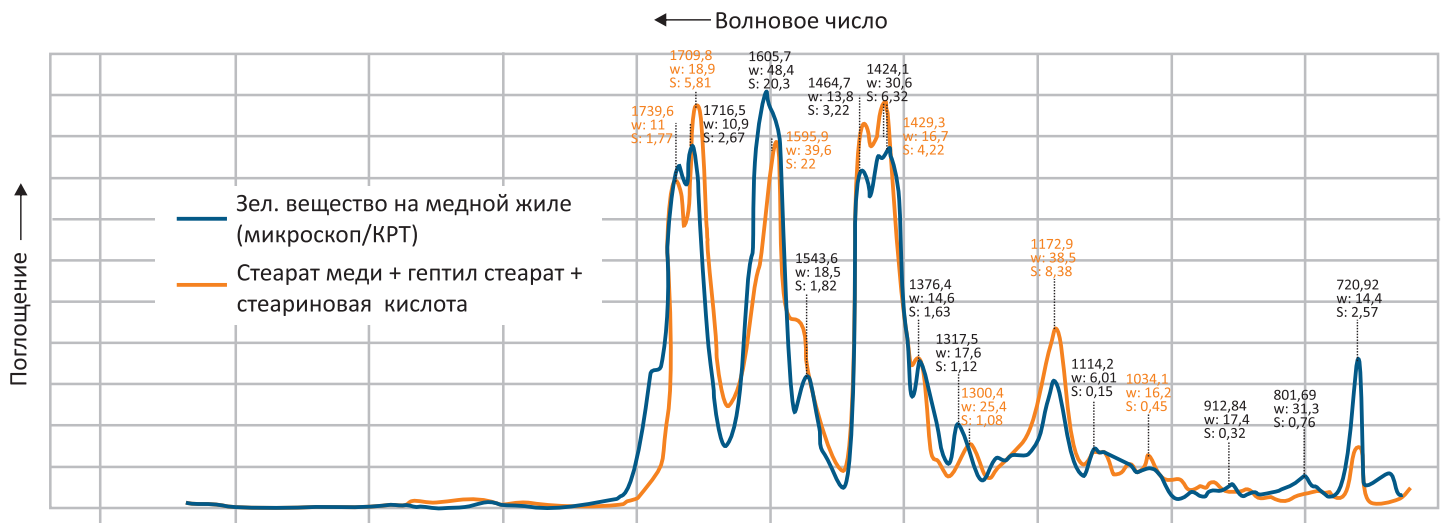


Рис. 4. ИК-спектр продуктов коррозии (синий), полученный методом ИК микроскопии как на рис. 3; модельный ИК-спектр (оранжевый), полученный суперпозицией ИК-спектров стеарата меди, гептилстеарата и стеариновой кислоты

по меньшей мере, 100-кратной разнице в скорости окисления ПЭ. Отметим, что содержание карбонильных групп порядка 0,2 моль/кг является критическим для ПЭНП [2]. По нашей оценке срок службы подобной изоляции при температуре 60 °С составит около 4 лет.

Причина столь быстрого окисления исследованных образцов изоляции стала понятной после более подробного анализа их кривых ДСК в температурной области плавления кристаллической фазы. На рис. 5

такая кривая приведена в сопоставлении с кривой ДСК одного из стандартных образцов ПЭНП.

Из приведённых данных следует, что изоляция испытуемого кабеля содержит в качестве примеси полипропилен (ПП) в количестве приблизительно 5 % (по данным ДСК), который очень чувствителен к действию кислорода вследствие наличия большего количества (примерно в 50 раз) третичных атомов углерода по сравнению с ПЭ. Окисляясь, ПП может служить инициатором последующего окисления ПЭ, катали-

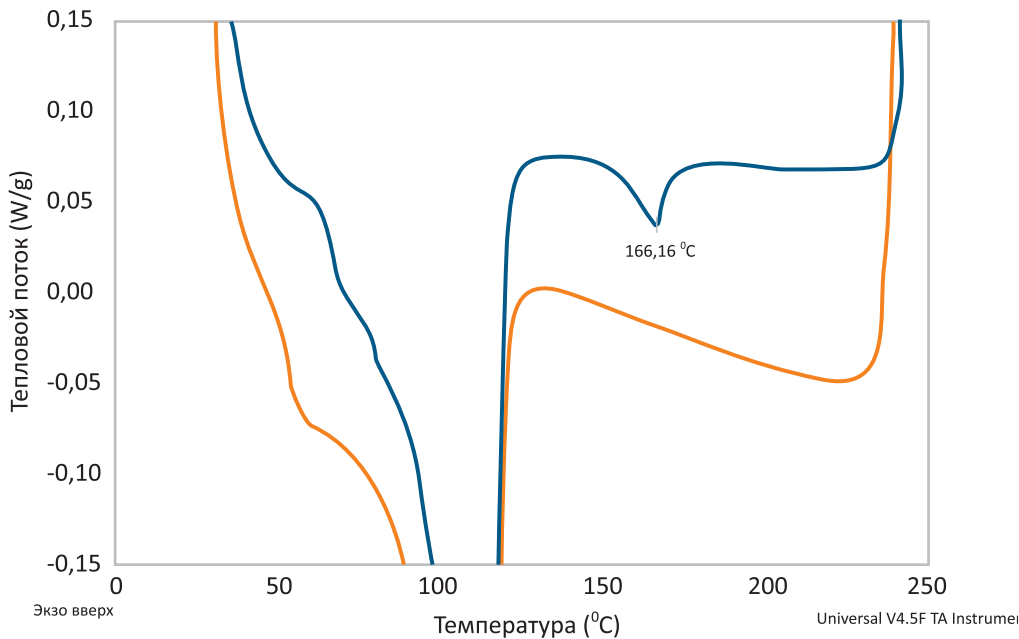


Рис. 5. Кривая ДСК материала изоляции (вверху); максимум эндотермического пика плавления ПЭ при 111 °С в выбранном масштабе полностью не показан. Эндотермический пик при 166 °С – примесь полипропилена. Внизу для сравнения приведена кривая ДСК стандартного образца изоляционного ПЭ

зируемого медной подложкой [3], точнее ионами меди, образующимися при взаимодействии карбоксильных групп окисленного ПЭ с оксидной плёнкой на поверхности медной жилы. По всей видимости, ускоренный процесс начинается в микрообъёме полимера. Наблюдаемые с использованием оптических методов окрашенные зоны сильно окисленного ПЭ имеют размеры, начиная от нескольких десятков микрометров.

Локальный характер начальной стадии быстрого окисления ПЭ-изоляции и возможные причины его мы уже обсуждали ранее применительно к кабелям высокого напряжения [4, 5]. Теперь мы наблюдаем аналогичное явление в низковольтных изделиях.

В связи с полученными результатами следует отметить важность проведения входного контроля качества материалов при производстве кабельных изделий.

Список источников

List of Sources

1. The design, sample handling, and applications of infrared microscopes // ASTM special technical publication 949. – Philadelphia, PA 19103. – 1985. – 114 p.
2. Эмануэль Н.М., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П., Торсуева Е.С., Гумаргалиева К.З., Моисеев Ю.В., Шляпников Ю.А. Влияние термоокислительного старения на механические свойства полиэтилена // ДАН СССР. – 1984. – Т. 275, № 2. – С. 408–411.
3. Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. Влияние меди на окисление полиэтилена, содержащего антиоксиданты // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 9. – С. 1527–1532.
4. Крючков А.А., Николаева М.А., Степанова Т.А., Федорова В.А., Шувалов М.Ю. Сравнительное исследование теплового старения пероксидно-сшиваемых полиэтиленов для изолирования кабелей среднего напряжения // Кабели и провода. – 2017. – № 6 (368). – С. 3–11.
5. Гук Д.А., Каменский М.К., Крючков А.А., Николаева М.А., Степанова Т.А., Шувалов М.Ю. Стойкость кабелей среднего напряжения с изоляцией из сшитого полиэтилена к термическому старению. Испытания и исследования // Кабели и провода. – 2020. – № 4 (384). – С. 15–22.

1. The design, sample handling, and applications of infrared microscopes // ASTM special technical publication 949. – Philadelphia, PA 19103. – 1985. – 114 p.
2. N.M. Emanuel, S.G. Kiryushkin, A.P. Maryin, E.S. Torsuevs, K.Z. Gumargaliev, Yu.V. Moiseev, Yu.A. Shlyapnikov. The influence of thermal-oxidative ageing on the mechanical properties of polyethylene. // DAN USSR. – 1984 – Vol. 275, № 2. – P. 408–411.
3. D.G. Lin, E.V. Vorobyova, N.V. Marchenko. The influence of copper on the oxidation of polyethylene containing antioxidants // Applied Chemistry Journal. – 2005. – Vol. 78, № 9. – P. 1527–1532.
4. A.A. Kryuchkov, M.A. Nikolaeva, T.A. Stepanova, V.A. Fedorova, M.Yu. Shuvalov. Comparative study of thermal ageing of peroxide cross-linkable polyethylenes for insulating medium-voltage cables // Cables and Wires. – 2017. – № 6 (368). – P. 3–11.
5. D.A. Guk, M.K. Kamensky, A.A. Kryuchkov, M.A. Nikolaeva, T.A. Stepanova, M.Yu. Shuvalov. Thermal ageing resistance of medium-voltage cables with crosslinked polyethylene insulation. Tests and investigations // Cables and Wires. – 2020. – № 4 (384). – P. 15–22.