

WALDEMAR KRASOWSKI

Elektrim Kable SA, Oddział Bydgoska Fabryka Kabli
ul. Fordońska 152, 85-957 Bydgoszcz

Układ katalityczny „Visico-Ambicat” umożliwiający sieciowanie polietylenu w temperaturze pokojowej

THE VISICO-AMBICAT CATALYTIC SYSTEM ENABLING POLYETHYLENE TO BE CROSSLINKED AT ROOM TEMPERATURE

Summary — A new catalytic system (VISICO-AMBICAT) allows to eliminate the crosslinking of PE in hot water or in steam as a step in the fabrication of PE-coated low-tension aerial cables. PE can be crosslinked in the presence of moisture at room temperature. As step I, basis PE—VISICO-AMBICAT blends were extruded in a laboratory extruder to produce the strips to be used to measure the mechanical and electrical properties (Tables 1—4). As step II, the blend was used to coat a prototype cable. The cable was tested in compliance with a Branch Standard (Table 5). Results were positive.

Key words: self-supporting aerial cables, polyethylene insulation, catalytic system, flame retardant, crosslinking, *Hot Set Test*, mechanical and electrical properties of polyethylene coat.

Na obecnym bardzo konkurencyjnym rynku światowym wciąż poszukuje się metod umożliwiających obniżanie kosztów produkcji z jednoczesnym zachowaniem wysokiej jakości wyrobów. Jako przykład jednej z możliwości zredukowania kosztów produkcji można przytoczyć wytwarzanie kabli napowietrznych niskich napięć z izolacją wykonaną z usieciowanego polietylenu. Możliwość ta polega na wykorzystaniu nowej koncepcji firmy Borealis (Szwecja), według której eliminuje się kosztowny i energochłonny etap procesu technologicznego — sieciowanie w parze lub w gorącej wodzie. Koncepcję tę realizuje się stosując nowy układ katalityczny pod nazwą „Visico-Ambicat”, który umożliwia sieciowanie polietylenu w temperaturze pokojowej z osiągnięciem takich samych właściwości powłok izolacyjnych, jak podczas stosowania metod dotychczasowych. Szybkość sieciowania zależy od typu katalizatora, temperatury, grubości izolacji, wymiarów bębna z kablem i zawartości wilgoci w otaczającym powietrzu. Najważniejsze spośród tych czynników to temperatura i wilgoć. Celem wszczętego przez nas programu badań było ustalenie przydatności wspomnianego nowego układu katalitycznego do sieciowania polietylenu (PE) stosowanego do wykonywania izolacji kabli energetycznych. Układ ten, zgodnie z danymi producenta, pozwala na sieciowanie wytłoczonego polietylenu w temperaturze pokojowej w obecności wilgoci.

Kable napowietrzne mają postać izolowanych żył skręconych w ośrodek, na który nie jest już nakładana wspólna powłoka, więc przez cały czas zapewniony jest dostęp wilgoci niezbędnej w procesie sieciowania; wy-

magany czas usieciowania nie powoduje opóźnień procesu produkcyjnego, zatem nie ogranicza spadku kosztów produkcji wynikającego ze stosowania nowego układu katalitycznego. W razie potrzeby można ewentualnie przyspieszyć proces sieciowania umieszczając na krótki czas bęben z kablem w basenie z gorącą wodą lub w komorze parowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Charakterystyka surowców

Koncentrat „Visico-Ambicat” dostarczany jest przez wytwórcę w postaci granulek [1, 2]. W jego skład wchodzi katalizator, stabilizator, dezaktywator metalu i czynnik suszący (w trakcie przechowywania zapobiega on podsieciowaniu, które następuje w warunkach dostępu wilgoci). Dostarczany materiał jest bardzo suchy (wilgotność < 10 ppm); nie zaleca się więc dodatkowego suszenia koncentratu.

Koncentrat „Visico-Ambicat” oferowany jest w dwóch odmianach: koloru naturalnego (LE 4476) i koloru czarnego (LE 4472), ten ostatni zawiera sadzę jako pigment barwiący. Do produkcji zaleca się dodanie do polietylenu bazowego (oznaczonego symbolem LE 4423) 5% mas. koncentratu koloru naturalnego i 10% mas. koncentratu koloru czarnego.

Koncentrat „Visico-Ambicat” charakteryzuje się następującymi cechami użytkowymi:

— dużą szybkością sieciowania, która w temperatu-

rze pokojowej w obecności wilgoci wynosi ok. 5 dób;
— nieobecnością związków metali ciężkich (np. cyny) i halogenków (zawiera kwas sulfonowy);

— podczas przetwórstwa odznacza się dużą odpornością na podsieciowanie, mniejszym „ślinieniem” matrycy oraz dłuższym czasem eksploatacji wytlaczarek bez czyszczenia.

Dopuszczalna temperatura pracy kabla z izolacją typu „Visico-Ambicat” wynosi 90°C.

Omawiany układ katalityczny jest wrażliwy pod względem chemicznym, ponieważ wchodzący w jego skład kwas sulfonowy reaguje z zasadami i solami metali (np. z wypełniaczami, takimi jak CaCO₃ lub Al(OH)₃, zasadowymi stabilizatorami UV, mydlami — stearynianem cynku albo wapnia); reakcje te ograniczają bądź wręcz likwidują efekt katalityczny układu. Dlatego też w niektórych przypadkach konieczne jest zastosowanie specjalnych koncentratów.

Czas przechowywania układu w oryginalnych opakowaniach wynosi 6 miesięcy.

Właściwości fizyczne i elektryczne mieszanek PE zawierających „Visico-Ambicat” są przedstawione odpowiednio w tabelach 1 i 2 [1].

T a b e l a 1. Właściwości fizyczne mieszanki PE zawierającej „Visico-Ambicat” [LE 4423 (95%) + LE 4476 (5%)] wg [1]

T a b l e 1. Physical property data for a (95:5 w/w) LE4423—LE4476 (Visico-Ambicat) material

Właściwość	Mieszanka
Gęstość, kg/m ³	923
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), g/10 min	0,9
Naprężenie zrywające, MPa	17
Wydlużenie przy zerwaniu, %	350
Twardość, “ShD	52
Starzenie 7 dób w temp. 135°C:	
— zmiana naprężenia zrywającego, %	< ok. 25
— zmiana wydlużenia przy zerwaniu, %	< ok. 25

T a b e l a 2. Właściwości elektryczne mieszanek PE zawierających „Visico-Ambicat” wg [1]¹⁾

T a b l e 2. Electrical property data of PE—Visico-Ambicat blends

Mieszanka	Właściwość		
	oporność pojemnościowa Ω·cm	współczynnik rozproszenia	przenikalność względna
LE 4423/LE 4476	6·10 ¹⁷	2,4·10 ⁴	2,24
LE 4423/LE 4472	0,43·10 ¹⁷	6,1·10 ⁴	2,47

¹⁾ Skład procentowy jak w tabeli 1.

Mieszanka zawierająca nowy katalizator typu „Visico-Ambicat” nie wykazuje zmian właściwości w porównaniu z dotychczas stosowanymi mieszankami z katalizatorami typu „Visico”. Mieszanki PE zawierające „Visico-Ambicat” typów LE 4476 lub LE 4472 spełniają warunki termooksydacyjnego starzenia przeprowadzone-

go zgodnie z [3] (21 dób w temp. 135°C albo 150°C) z zastosowaniem żył zarówno aluminiowych, jak i miedzianych.

W badaniach wykorzystano również dwa koncentraty uniepalniające: L 0974 produkcji izraelskiej (firmy Kafrit) i DFDA 5400 produkcji amerykańskiej (firmy Union Carbide), w celu sprawdzenia możliwości zastosowania nowego układu katalizującego do produkcji kabli samonośnych, których izolacja musi być uniepalniona.

Przygotowanie mieszanek

Mieszanki koncentratu „Visico-Ambicat” z bazowym PE (LE 4421 lub LE 4423) oraz pozostałymi składnikami (koncentraty uniepalniające) otrzymywano w wyniku odważenia poszczególnych składników na wadze laboratoryjnej zgodnie z przyjętym stosunkiem procentowym i następnego ręcznego ich wymieszania. Podczas prób produkcyjnych (kabel typu AsXSn) wykorzystano grawimetryczne dozowniki, w które wyposażone są linie produkcyjne, programując je zgodnie z odpowiednimi stosunkami masowymi poszczególnych składników.

Badanie stopnia usieciowania

Badania laboratoryjne przeprowadzono wykorzystując różne mieszanki bazowego PE z układami katalizującymi, zgodnie z wymaganiami [4]. Mieszanki wytłaczano w wytłaczarce laboratoryjnej „NOKIA” typu MP30-24D w postaci pasków grubości 1,5 mm (temperatura poszczególnych stref 190°C—220°C, temperatura głowicy 220°C). Stopień usieciowania oznaczano na podstawie wyników tzw. *Hot Set Testu* (HST) przeprowadzanego zgodnie z normą [5] z zastosowaniem wiosłek (wykonanych według normy [6]) wyciętych z pasków po procesie sieciowania. Wioselka te pod obciążeniem 0,2 N/mm² umieszczano w suszarce laboratoryjnej w temp. 200°C na 15 minut. Następnie, po odczycie wydlużenia pod obciążeniem, usuwano obciążenie i próbkę pozostawiano jeszcze na 5 minut w termostатовanej suszarce. Pomiaru wydlużenia trwałego dokonywano po wyjęciu próbki z suszarki i ostygnięciu do temperatury otoczenia. Za prawidłowy poziom usieciowania przyjmowano wynik *Hot Set Testu* wynoszący ok. 175/15% (wydlużenie pod obciążeniem/wydlużenie trwałe).

W celu oceny przydatności katalizatorów „Visico-Ambicat” część pasków, bezpośrednio po ich wytłoczeniu, sieciowano w wodzie o temp. 90°C w ciągu 6 h, a część pozostawiano do usieciowania w temperaturze pokojowej (19°C).

Aby przeprowadzić produkcyjną próbę zastosowania układów katalitycznych typu „Visico-Ambicat” na kabłe samonośne należało uniepalnić materiał na drodze wprowadzenia dodatków uniepalniających [7]. Dodatki te musiały być kompatybilne ze stosowanym układem katalitycznym. Badania próbek w postaci pasków gru-

bości 1,5 mm, zgodnie z wewnątrzzakładową instrukcją [8], przeprowadzono stosując dwa wspomniane już koncentraty uniepalniające: L 0974 i DFDA 5400. Próbkę te również podzielono na dwie części: pierwszą sieciowano w wodzie o temp. 90°C w ciągu 6 h, natomiast drugą pozostawiono do usieciowania w temperaturze pokojowej.

W celu potwierdzenia wyników laboratoryjnej oceny przydatności omawianej mieszanki do produkcji kabli samonośnych, wykonano gotowy kabel z wykorzystaniem mieszanki typu „Visico-Ambicat” i zbadano go zgodnie z wymaganiami zakładowej normy [8].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Sieciowanie mieszanek

Na pierwszym etapie ocenialiśmy mieszanki niezawierające środka uniepalniającego (tabela 3). Badaniom poddano nową mieszankę typu „Visico-Ambicat” (próbka 3), a dla porównania — również dotychczas stosowane mieszanki (próbki 1 i 2). Składy próbek podanych analizie były następujące:

próbka 1: LE 4421 (88%) — PE bazowy + LE 4432 (12%) — katalizator

próbka 2: LE 4425 (88%) — PE bazowy + LE 4432 (12%) — katalizator

próbka 3: LE 4423 (90%) — PE bazowy + LE 4472 (10%) — katalizator

Próbki sieciowano w wodzie o temp. 90°C w ciągu 6 h.

T a b e l a 3. Właściwości mechaniczne mieszanek sieciowanych w wodzie o temp. 90°C w ciągu 6 h

T a b l e 3. Mechanical property data of blends crosslinked for 6 h in water at 90°C

Właściwość	Wartość zmierzona			Wartość wymagana
	próbka 1	próbka 2	próbka 3	
Przed starzeniem:				
— naprężenie zrywające, N/mm ²	19,92	23,9	16,92	≥ 12,5
— wydłużenie przy zerwaniu, %	458,81	426,53	456,67	≥ 200
— Hot Set Test, %	85/5	75/0	130/5	≤ 175/15
Po starzeniu (temp. 135°C, 168 h)				
— zmiana naprężenia zrywającego, %	5,2	8,2	3,7	≤ ok. 25
— zmiana wydłużenia przy zerwaniu, %	15,5	4,6	10,1	≤ ok. 25
Nasiąkliwość wodą, mg/cm ²	0,07	0,06	0,03	≤ 1

Jak wynika z tabeli 3, wszystkie zbadane próbki charakteryzują się zbliżonymi i odpowiadającymi wymaganom właściwościami.

Część próbki 3 — bez uprzedniego sieciowania w gorącej wodzie — pozostawiono w temp. 19°C. Usieciowanie tej próbki nastąpiło po 6 dobach (HST 150/10%), a jej właściwości były zbliżone do właściwości mieszanek przedstawionych w tabeli 3.

Badania izolacji uniepalnionej (również paski grubości 1,5 mm) dotyczyły próbki 4 (koncentrat uniepalniający L 0974) i próbki 5 (koncentrat uniepalniający DFDA 5400). Porównawczą próbkę stanowiła mieszanka z „Visico-Ambicatem” koloru naturalnego (próbka 6). Próbki 4—6 miały następujące składy:

próbka 4: LE 4423 (85%) + LE 4472 (10%) + L 0974 (5%)

próbka 5: LE 4423 (85%) + LE 4472 (10%) + DFDA (5%)

próbka 6: LE 4423 (95%) + LE 4476 (5%).

Podobnie jak poprzednio, próbki sieciowano zarówno w gorącej wodzie, jak i w temperaturze pokojowej.

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne mieszanek z dodatkami uniepalniającymi sieciowanych w wodzie o temp. 90°C w ciągu 6 h

T a b l e 4. Mechanical property data of flame-retarded blends crosslinked for 6 h in water at 90°C

Właściwość	Wartość zmierzona			Wartość wymagana
	próbka 4	próbka 5	próbka 6	
Przed starzeniem:				
— naprężenie zrywające, N/mm ²	19,27	18,65	25,18	≥ 12,5
— wydłużenie przy zerwaniu, %	505,14	451,58	463,54	≥ 300
— Hot Set Test, %	190/10 ¹⁾	110/5	65/0	≤ 175/15
Po starzeniu (temp. 135°C, 168 h)				
— zmiana naprężenia zrywającego, %	14,8	9,4	23,5	≤ ok. 25
— zmiana wydłużenia przy zerwaniu, %	22,4	20,5	14,5	≤ ok. 25

¹⁾ Mieszanka nie uległa usieciowaniu w podanych warunkach; jej usieciowanie nastąpiło dopiero po 17 dobach (Hot Set Test — 10/5%).

Wyniki zawarte w tabeli 4 wskazują, że koncentrat uniepalniający typu L 0974, czyli próbka 4, inhibituje proces sieciowania. Wyniki Hot Set Testu tej próbki po sieciowaniu w wodzie w temp. 90°C w ciągu 6 h przekraczają maksymalne wartości wymagane. Wprowadzenie uniepalniacza L 0974 przedłuża czas sieciowania w temp. 19°C (bez sieciowania w wodzie) ponad dwukrotnie: z 5 do 12 dób. Dopiero po tym czasie uzyskuje się bowiem akceptowalne wyniki Hot Set Testu wynoszące odpowiednio 110/5 i 140/10. W przypadku uniepalniacza DFDA 5400 odpowiednią wartość HST (110/10) otrzymuje się natomiast już po 5 dobach sieciowania w tych warunkach. Ten pozytywny wynik uzyskany z uniepalniaczem DFDA 5400 oraz porównywalna cena układów katalizujących typu „Visico-Ambicat” i tradycyjnych wskazują na możliwość zastąpienia procesu sie-

ciowania w gorącej wodzie lub parze w produkcji uniepalnionych kabli samonośnych niskich napięć sieciowaniem ich w temperaturze pokojowej.

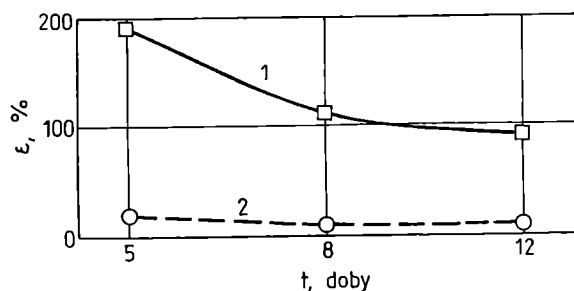
Próbka kontrolna zawierająca „Visico-Ambicat” w kolorze naturalnym sieciowana w temperaturze pokojowej w ciągu 5 dób również osiągnęła odpowiedni stopień usieciowania ($HST = 110/5$). Tę wersję katalizatora należy stosować w przypadkach, gdy niezbędne jest barwienie izolacji na kolory inne niż czarny. Wymaga to jednak użycia specjalnych koncentratów barwiących ze względu na wyżej wspomnianą wrażliwość badanego układu katalitycznego.

Badania właściwości izolacji na gotowym kablu typu AsXS_n

Badania dotyczyły izolacji kabla AsXS_n wykonanej z mieszanki LE 4423 (85%) + LE 4472 (10%) + DFDA 5400 (5%) (próbka 5) sieciowanej w parze w ciągu 6 h. Sieciowano również tę izolację w temperaturze pokojowej; zależność osiągniętego poziomu sieciowania od czasu tej operacji przedstawia rys. 1:

- doba 5; *Hot Set Test* 190/20%,
- doba 8; *Hot Set Test* 110/10%,
- doba 12; *Hot Set Test* 90/10%.

Analizując krzywe na rys. 1 można stwierdzić, że



Rys. 1. Wpływ czasu sieciowania próbki 5 w temperaturze pokojowej na wyniki *Hot Set Testu* — pomiar wydłużenia ϵ : 1 — odkształcenie pod obciążeniem, 2 — odkształcenie trwałe

Fig. 1. *Hot Set Test* elongation (ϵ , %) of Specimen 5 in relation to crosslinking time (days) at room temperature: 1 — tension set, 2 — permanent set

usieciowanie postępowało najszybciej w pierwszych dniach po wytłoczeniu, by osiągnąć, praktycznie biorąc, stały poziom po ok. 10 dobach.

Wyniki badań właściwości mechanicznych kabla o izolacji z próbki 5 zawiera tabela 5.

Wszystkie oznaczone właściwości wchodzące w zakres analizy jakości kabla osiągnęły więc wymagane wartości, co świadczy o tym, że opisywany kabel jest pełnowartościowym wyrobem nieodbiegającym jakością od kabli produkowanych zgodnie z dotychczasową technologią.

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne kabla typu AsXS_n o izolacji z mieszanki PE zawierającej „Visico-Ambicat” (próbka 5)

T a b l e 5. Mechanical property data of an AsXS_n aerial cable coated with PE—Visico-Ambicat blend

Właściwość	Wartość wymagana	Kabel AsXS _n
Przed starzeniem:		
— naprężenie zrywające, N/mm ²	≥ 12,5	12,69
— wydłużenie przy zerwaniu, %	≥ 150	284,48
— <i>Hot Set Test</i> (0,2 MPa), %	≤ 175/15	65/0
Po starzeniu (temp. 135°C, 168 h)		
— zmiana naprężenia zrywającego, %	≤ ok. 25	19,46
— zmiana wydłużenia przy zerwaniu, %	≤ ok. 25	6,51
Nasiąkliwość wodą (temp. 85°C, 14 dób), mg/cm ²	≤ 1	0,00003
Skurcz izolacji (temp. 30°C, 1 h), %	≤ 4	2
Odporność na niską temp. (-20°C) — nawijanie po 4 h, ocena wizualna	brak pęknięć	pozytywna
Uderzenia w niskiej temp. (-20°C), ocena wizualna	brak pęknięć	pozytywna
Wydłużenie izolacji w niskiej temp. (-20°C), %	≥ 20	60
Oporność izolacji w temp. 90°C, MΩ·km	≥ 3,67	602
Odporność na rozprzestrzenianie się płomienia, mm	po odstawieniu palnika płomień sam gaśnie, odcinek niezniszczony ≥ 50	po odstawieniu palnika płomień sam zgaśł po 105 s, odcinek niezniszczony 250

PODSUMOWANIE

Pozytywne wyniki badań izolacji gotowego kabla zawierającego układ „Visico-Ambicat” wraz z jednoczesnymi korzystnymi rezultatami badań laboratoryjnych potwierdziły przydatność takich układów katalitycznych do produkcji kabli napowietrznych niskich napięć. Wrażliwość tego układu katalizującego nie pozwala jednak na stosowanie uniepalniacza typu L 0974, brak natomiast przeciwwskazań do stosowania uniepalniacza DFDA 5400. Ze względu na specyficzny sposób oznaczania żył w kablach samonośnych (wypukłe paski wzdłużne na powierzchni izolacji) nie było potrzeby stosowania specjalnych (ze względu na czułość układu katalizującego sieciowanie) koncentratów barwiących, które są droższe od typowo stosowanych. W badaniach obok koncentratu w kolorze naturalnym (LE 4476) zastosowaliśmy też koncentrat typu LE 4472, który zawiera czarny pigment — sadzę. Dane przedstawione w niniejszym artykule pozwalają zatem na optymistyczną ocenę przydatności zbadanych przez nas materiałów w przemyśle kablowym.

LITERATURA

1. Ravera P.: „Kable elektroenergetyczne niskich napięć, najnowsze propozycje materiałowe firmy Borealis na powłoki i izolacje kabli”, konferencja firm Borealis i Elektrim Kable, Warszawa, 19 stycznia 2000 r.
2. Boström J. O., Martinsson H. B., Sultan B. A., Fagrell O., Broman C., Malmros P.: Konferencja firmy Borealis na temat produktów dla przemysłu kablowego, Stenungsund, Szwecja, maj 1999.
3. Norma EN 60811: 1995 (IEC 811).
4. Norma na kable napowietrzne niskich napięć: VDE 0276-626: 1998.
5. Norma PN-87/E-04160/32.
6. Norma PN-83/E-04160/15.
7. Materiały konferencji „Plastics in telecommunication VIII”, Londyn, wrzesień 1998.
8. Instrukcja wewnątrzzakładowa IJ-TT-O-004-4.

Otrzymano 4 VII 2000 r.

W kolejnym numerze ukaza się następujące artykuły:

- Rozważania na temat konformacji w masie polimerów pierścieniowych i możliwości jej badania metodą rozpraszania neutronów pod małymi kątami (*wersja angielska*)
- Metodyka badania polimeryzacji rodnikowej. Cz. I. Oznaczanie początkowej, stacjonarnej szybkości polimeryzacji metodą dylatometryczną
- Chemiczna niejednorodność kopolimerów i metody jej oceny (*wersja angielska*)
- Kinetyka krystalizacji polimerów
- Postępy w chromatografii cieczowej syntetycznych makrocząsteczek lipofilowych niemających ładunku elektrycznego (*wersja angielska*)
- Kontrowersje wokół określania stanu fizykochemicznego powierzchni polimerów
- Niektóre problemy metodologiczne oceny właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw
- Oznaczanie za pomocą kwarcowego naczynka dylatometrycznego zmian objętości towarzyszących utwardzaniu prepregu epoksydowego, spowodowanych zanikiem pustych przestrzeni i skurczem (*wersja angielska*)
- Fizykochemiczna charakterystyka aminoestrowego utwardzacza żywic epoksydowych otrzymanego w wyniku chemicznej degradacji poli(tereftalanu etylenu) (*wersja angielska*)
- Makro-azo-inicjatory z cynamonowymi grupami końcowymi: synteza, charakterystyka i fotopolimeryzacja z metakrylanem 2-hydroksyetylu (*wersja angielska*)
- Obliczanie zależności $[\eta] = f(M)$ dotyczącej kopolimerów etylen/propylen na podstawie odpowiednich zależności dotyczących homopolimerów (*wersja angielska*)
- Mieszanki polimerów amfifilowych. Cz. III. Mieszanki poli(metakrylanu hydroksypropylu) z kopolimerem 4-winylopirydyna-co-N-winylo-2-pirolidon lub z kopolimerem winylotrimetylosilan-co-N-winylo-2-pirolidon. Wpływ składu kopolimeru na współmieszalność polimerów (*wersja angielska*)
- Poli(itakonian monometylowy) jako stabilizator monowarstwy kopolimeru bezwodnik maleinowy-alt-metakrylan stearylu nałożonej na powierzchnię międzyfazową woda—powietrze. Oznaczanie izoterm ciśnienie powierzchniowe—powierzchnia (*wersja angielska*)
- Fizykochemiczna charakterystyka modyfikowanych polimerem fluorowym powłok polisiloksanowych (*wersja angielska*)