

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБ

А.Е. Зверев¹, А.В. Марков¹, Е.В. Калугина², В.В. Битт²

¹ФГБОУВО «МИРЭА – Российский технологический университет», проспект Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: aleksandr.zverev@polyplastic.ru

²ООО «Группа Полипластик», Очаковское шоссе, 18 строение 3, Российская Федерация, 119530

Известно, что для защиты кабельных линий используют кабель-каналы, зачастую представляющие собой многослойные полимерные трубы. С учетом того, что кабели в процессе эксплуатации нагреваются, важными критериями надежности кабельного канала, является повышенная термостойкость и трудногорючесть - для внутреннего слоя трубы. Даже самая надежная система не может полностью ликвидировать возможность повреждения кабеля вплоть до короткого замыкания в линии. В случае обрыва кабеля на стенке полимерной трубы будут расположены оголенные провода. В этом случае поиск места обрыва кабеля через стенку трубы, традиционно изготовленной из ПЭВП - диэлектрика, крайне затруднен. При выборе кабель-канала специальной конструкции изготовленной из специальных электропроводных полимерных композиционных материалов (ПКМ), даже в случае повреждения проводящей линии можно будет не только избежать дальнейших разрушений, но и определить место пробоя. В ассортименте «Группа ПОЛИПЛАСТИК» есть принципиально новые технические, технологические и конструктивные решения токопоисковых труб для кабел каналов. Прокладка кабеля в трубах ЭЛЕКТРОПАЙ ОС РС ОМП позволяет определить место пробоя кабеля с точностью до 12 м.

В работе проведено сравнительное исследование многослойных полимерных труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС, ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС с внутренним трудногорючим слоем и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП с внутренним электропроводящим слоем на основе специальной трудногорючей композиции и концентрата углеродных нанотрубок (КУНТ). Содержание КУНТ 5-10 масс.%. Все испытания проводили на реальных образцах трубы. Были исследованы физико-механические (предел прочности при растяжении, модуль упругости и относительное удлинение) и электрофизические характеристики (сопротивление изоляции), а также стойкость к воздействию пламени (воздействие раскаленной проволокой, тест на горючесть по методике ПАО «РОССЕТИ»).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полимерные композиционные материалы, электропроводность, многослойные трубы, сопротивление изоляции

APPLICATION OF NANOMATERIALS IN THE PRODUCTION OF MULTILAYER ELECTRICALLY CONDUCTIVE AND HEAT-RESISTANT POLYMER PIPES

A.E. Zverev¹, A.V. Markov¹, E.V. Kalugina², V.V. Bitt²

¹MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Avenue, Moscow, Russian Federation, 119454

E-mail: aleksandr.zverev@polyplastic.ru

²Polyplastic Group LLC, Ochakovskoe Highway, 18 building 3, Russian Federation, 119530

It is known that cable channels, often consisting of multilayer polymer pipes, are used to protect cable lines. Taking into account the fact that cables are heated during operation, important criteria for the reliability of the cable channel are increased heat resistance and flame resistance - for the inner layer of the pipe. Even the most reliable system cannot completely eliminate the possibility of cable damage up to a short circuit in the line. In case of cable breakage, bare wires will

be located on the wall of the polymer pipe. In this case, finding the place of cable breakage through the wall of a pipe traditionally made of HDPE dielectric is extremely difficult. When choosing a cable channel of a special design made of special electrically conductive PCM, even in case of damage to the conductive line, it will be possible not only to avoid further destruction, but also to determine the breakdown location. In the assortment of POLYPLASTIC Group there are fundamentally new technical, technological and constructive solutions of current-seeking pipes for cable channels produced under the trademark ELECTROPIPE OS RS OMP, which allows you to determine the place of cable breakdown with an accuracy of up to 12 m.

The paper presents a comparative study of multilayer polymer pipes of the ELECTROPIPE RS series, ELECTROPIPE OS RS with an internal refractory layer and ELECTROPIPE OS RS OMP with an internal electrically conductive layer based on a special refractory composition and carbon nanotube concentrate (CNTC). The content of CNTC 5-10 wt.%. All tests were carried out on real pipe samples. The physicomechanical (tensile strength, modulus of elasticity and elongation) and electrophysical characteristics (insulation resistance), as well as resistance to flame (exposure to hot wire, a test for flammability according to the ROSSETI method) were investigated.

Key words: carbon nanotubes, polymer composite materials, electrical conductivity, multilayer pipes, insulation resistance

Для цитирования:

Зверев А.Е., Марков А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Применение наноматериалов в производстве многослойных электропроводящих и терлостойких полимерных труб. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 69–73. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.12.

For citation:

Zverev A.E., Markov A.V., Kalugina E.V., Bitt V.V. Application of nanomaterials in the production of multilayer electrically conductive and heat-resistant polymer pipes. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 69–73. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.12.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ причин повреждения и разрушения кабельных линий в России и мире показывает, что для увеличения надежности, долговечности и срока эксплуатации системы необходимым условием является использование внешней защитной оболочки – кабель-канала [1].

Важным требованием кабель-каналов является их стойкость к термическому воздействию [2]. Данная характеристика является ключевым отличием труб для защиты высоковольтных линий от труб общего пользования, так как кабель в процессе эксплуатации выделяет значительное количество тепла и на стенке трубы поддерживается постоянная температура до 80 °С, а при перегревах может разогреваться выше 120 °С. Кроме того, в случае короткого замыкания и разрушения линии, кабель-канал должен быть способен выдержать термическое воздействие оголенных проводов, т.е. при полном выгорании полимерной изоляции на кабеле, кабель-канал не должен быть поврежден.

Для защиты кабельных линий «ПОЛИПЛАСТИК» выпускает многослойные термостойкие гладкие трубы серии ЭЛЕКТРОПАЙПРС. Данная серия обеспечивает базовую защиту линии от

внешнего воздействия, однако ее рекомендуется использовать только при прокладке низковольтных кабелей. Для обеспечения надежной защиты высоковольтных кабельных линий рекомендуется использование серии ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС, отличающиеся наличием внутреннего слоя на основе трудногорючих полимерных композиций. Наиболее совершенной с точки зрения исполнения и эксплуатационных характеристик является серия ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП, которая помимо преимуществ предшественников имеет конструктивную особенность, которая заключается в наличии токопроводящего канала, соединяющего внешнюю поверхность трубы с внутренним электропроводным слоем. Применение данной конструкции в купе с использованием высокотехнологичных электропроводящих и трудногорючих полимерных композиционных материалов позволяет, в случае возникновения короткого замыкания в кабеле, определить место пробоя на всей линии с точностью до 12 м без необходимости повторной разработки траншеи.

Известно, что полиолефины являются диэлектриками, поэтому для получения электропроводящих изделий необходимо использование специальных композиционных материалов. Наиболее

распространенным наполнителем для получения токопроводящих полимерных композиционных материалов (ПКМ) является технический углерод (ТУ) [3]. Однако для получения материалов с требуемым комплексом электрофизических и физико-механических характеристик необходимо использование ТУ специальных электропроводных марок [1–4]. Их отличительная особенность по сравнению с сажей для окрашивания и для УФ защиты изделий является разветвленная структура дисперсных частиц. В результате при введении электропроводящего ТУ в полимеры в объеме материала формируется пространственная структура с контактирующими частицами наполнителя [3]. Электропроводность в таком случае осуществляется вследствие контактной и туннельной проводимости между частицами наполнителя в ПКМ, схематично представленной на рис. 1 [3].

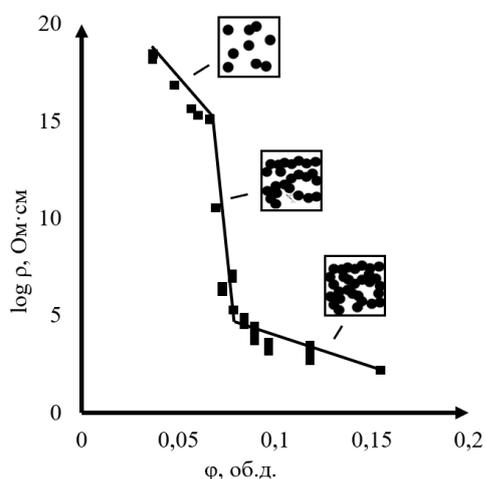


Рис. 1. Структура дисперсных углеродных частиц в ПКМ [3]

Однако ТУ обладает рядом недостатков, среди которых можно отметить адсорбцию кислорода и воды, приводящую к ухудшению его структурности [5]. Кроме того, для получения материалов, обладающих низкими значениями удельного объемного и поверхностного электрического сопротивления необходимо высокое, порядка 20 - 35 масс.%, содержание ТУ в композите [3, 5].

В качестве альтернативы техническому углероду представляет интерес использование нанодисперсных наполнителей, в частности углеродных нанотрубок (УНТ) [6–8]. Благодаря своему размеру наночастицы способны образовать электропроводящую сеть в объеме ПКМ уже при содержании менее 1 масс.%, что наглядно показано в работе [6]. Основной трудностью для промышленного внедрения УНТ является их высокая стоимость и сложность диспергирования в высоковяз-

ких полимерных расплавах. Однако высокие показатели физико-механических и электрофизических характеристик композитов на основе нанотрубок делают их прекрасной альтернативой ТУ и представляют интерес для производства труб марки ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП.

В работе представлены результаты комплексного сравнительного исследования многослойных полимерных труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС, ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В рамках эксперимента были изготовлены многослойные полимерные трубы диаметром 110 мм серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС – двухслойная труба из ПЭВП, ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС трехслойная труба с внутренним трудногорючим слоем и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП – трехслойная труба с внутренним трудногорючим и электропроводящим слоем на основе специальной трудногорючей композиции (СТК) и концентрата углеродных нанотрубок (КУНТ). Содержание концентрата составляло 5 - 10 масс.%. Нумерация образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1
Состав внутреннего слоя исследованных образцов

№	Серия	Состав внутреннего слоя, масс.%		
		ПЭ 100	СТК	КУНТ
1	РС	100	0	0
2	ОС РС	70	30	0
3	ОС РС	66,5	28,5	5
4	ОМП	63	27	10

Содержание нанотрубок в концентрате определили методом термогравиметрического анализа (ТГА) в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-4-1-2011. Стойкость образцов при воздействии нагретой проволокой исследовали в соответствии с ГОСТ 27483-87 (МЭК 695-2-1-80). Соответствие категории горения ПВ-0, а также сопротивления изоляции оценивали в соответствии с СТО 34.01-2.3.3-037-2020 группы компаний «Россети». Определение физико-механических характеристик при растяжении образцов-лопаток тип 2, полученных вырубкой штамп-просечкой из трубы - на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050 в соответствии с ГОСТ 34370-2017 (ISO 527-1:2012).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ (ТГА)

В рамках работы были исследованы многослойные полимерные трубы с внутренним трудногорючим электропроводящим слоем на основе

КУНТ. Результаты исследования методом ТГА позволили определить содержание 5,7 масс.% нанотрубок в концентрате. Расчётным методом установили количество УНТ в исследуемых образцах сегментов труб марки ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП, оно составило 0,3 и 0,6 масс.% соответственно для рецептуры, содержащей 5 и 10 масс.% КУНТ.

Сопротивление изоляции по методике группы компаний «РОССЕТИ»

Сопротивление изоляции определили на образцах труб длиной 1 м прибором Мегеон 13125 при напряжении 100, 250 и 1000 В. Контактные электроды прибора прикладывали к внутренней поверхности трубы и токопроводящим мостикам. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сопротивление изоляции внутреннего слоя образцов труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС

Труба	Напряжение, В		
	100	250	1000
РС	>200	>200	>200
ОС РС	>200	>200	>200
ОС РС ОМП			
5%КУНТ	0,02	0,02	0,02
10%КУНТ	0,02	0,02	0,01

По результатам исследования отчетливо видно, что даже при малом содержании, а именно 0,3 и 0,6 масс.% УНТ обеспечивают прекрасную проводимость внутреннего слоя трубы серии ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП. При оценке проводимости между внутренним слоем и токопроводящими мостиками, выходящими на внешнюю оболочку трубы, получены аналогичные результаты.

Физико-механические испытания

Обобщенные результаты физико-механических испытаний образцов сегментов труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС приведены в табл. 3.

Если сравнивать характер разрушения при растяжении исследованных образцов, то следует отметить, что на кривой напряжение-деформация образцов из трубы РС ОС образуется ярко выраженный предел текучести 26,0 МПа, прочность при разрушении составляет 14,0 МПа при относительном удлинении более 500%. Образцы из труб, ОС РС ОМП деформируются без образования предела текучести.

Введение 5 масс.% нанотрубок в СТК приводит увеличению прочности при разрыве трубы с 14,0 до 22,0 МПа, модуля упругости с 700 до 750 МПа, однако понижается показатель относительное удлинение при разрыве с 400 (труба ОС

РС) до 15,0 % (труба ОС РС ОМП). Введение нанодисперсных наполнителей оказывает упрочняющее действие на ПКМ.

Аналогичный эффект проявляется для композиции содержащей 10 масс.% концентрата УНТ: предел прочности при растяжении возрастает до 23,0 МПа, модуль упругости до 850 МПа, а относительное удлинение уменьшается до 9,0 %.

Таблица 3

Обобщенные результаты физико-механических испытания образцов сегментов труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП

Труба	E, МПа	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %	$\sigma_{рт}$, МПа
РС	700	14,0	>500	26,0
ОС РС	750	16,0	400	23,0
ОС РС ОМП				
5% КУНТ	830	22,0	15,0	нет
10% КУНТ	850	23,0	9,0	нет

Стойкость к воздействию раскаленной проволоки

Тест на стойкость образцов труб к воздействию раскаленной проволокой (температура 960 °С) показал, что за счет коксообразования внутреннего слоя горение прекращается за время менее 30 с после удаления нагретой проволоки. В случае короткого замыкания в линии и, следовательно, разрушения кабеля, внутреннее покрытие сможет выдержать термическое воздействие оголенных проводов, тем самым, не допустив дальнейшего распространения пламени.

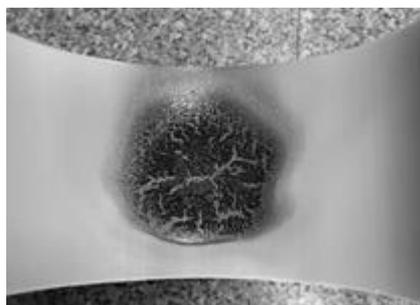
Соответствие категории ПВ-0 по методике группы компаний «РОССЕТИ»

Результаты исследования, а также вид образцов сегментов труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП после воздействия пламени в течение 30 с приведены на рис. 3. Обобщенные результаты тестов на огнестойкость приведены в табл. 4.

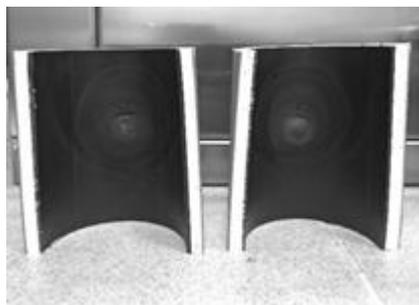
Соответствие категории ПВ-0 оценивали по экспресс методике группы компаний «РОССЕТИ». Эта методика позволяет в тестовом режиме отбраковать трубу, изготовленную из неантипирированных материалов непосредственно на объекте. Суть методики, заключается в воздействии пламенем промышленной горелки (температура пламени ~1200 °С) в течение 30 с на образцы сегментов трубы. Образец считается прошедшим испытания в случае, если присутствуют характерные признаки категории стойкости к горению ПВ-0

(описанные для тестирования материалов по ГОСТ 28157-2018), а именно наличие сетки черного цвета и отсутствие капель расплава горящего материала.

Установлено, что все образцы серии ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП, успешно проходят испытание и соответствуют категории горючести ПВ-0 по методике группы компаний «РОССЕТИ».



а)



б)

Рис. 2. Образцы сегментов труб ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС (а) и ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП (б) с внутренним электропроводящим слоем на основе 5 (слева) и 10 (справа) масс.% концентрата УНТ после воздействия пламенем горелки

Таблица 4

Обобщенные результаты сопротивления горению образцов сегментов труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС

Труба	Сетка	Капли	Соотв. ПВ-0	Время горения, с
РС	-	+	Нет	Горит и не затухает
ОС РС	+	-	Да	7
ОС РС ОМП				
5% КУНТ	+	-	Да	6
10% КУНТ	+	-	Да	2

Введение КУНТ в полимерную композицию снижает объем полимера в композиции, что в свою очередь увеличивает величину коксового остатка в процессе горения материала и оказывает ингибирующее влияние на процесс горения.

Проведенные исследования показали, что трубы серии ЭЛЕКТРОПАЙП ОС РС ОМП можно безопасно использовать в качестве кабель-каналов высоковольтных линий, которые даже в случае короткого замыкания выдержат термическое воздействие и позволят определить место пробоя с точностью до 12 м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были проведены исследования физико-механических, электрофизических характеристик, а также стойкости к воспламенению многослойных труб серии ЭЛЕКТРОПАЙП РС с различным внутренним слоем. Показано, что использование концентрата углеродных нанотрубок в качестве добавки к специальной электропроводящей композиции приводит к увеличению физико-механических свойств труб, а также улучшению проводимости. При этом сохраняются огнестойкие характеристики материала, соответствие категории горения ПВ-0 и стойкость к воздействию раскаленной проволоки.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Belkin S.A., Bitt V.V., Skrebnev V.I., Kalugina E.V., Gorilovskii M.I. Technologies and materials for extreme conditions. 2019. P. 95–103. DOI: 10.26103/MZ.2019.19.32.012.
2. Ermilova A.I., Mamonov I.N., Kalugina E.V., Kriuchkov A.N. Polymer pipes. 2016. N 1. P. 46–51.
3. Shin S. G. Electronic Materials Letters. 2010. V. 6. P. 65–70. DOI: 10.3365/eml.2010.06.065.
4. Kalugina E. V., Gorilovsky M. I., Ermilova A. I. Technologies and materials for extreme conditions (thermoplastics FOR structural purposes). 2014. P. 42–51.
5. Ragushina M.D., Evseeva K.A., Kalugina E.V., Ushakova O.B. Plastic masses. 2021. N 3–4. P. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9.
6. Irzhak V. I. Advances in chemistry. 2011. V. 80. N 8. P. 821–840.
7. Kulichenko A., Ivanov A., Kalugina E., Zakharov D., Kuleznev V. Polymer pipes. 2013. N. 3. pp. 38–43.
8. Yeletska A.V. Successes of physical sciences. 1997. V. 167. N 9. P. 945–972. DOI: 10.3367/UFNr.0167.199709b.0945.

Поступила в редакцию (Received) 05.06.2023
Принята к опубликованию (Accepted) 13.12.2023