

三峡站聚氯乙烯片土壤腐蚀行为研究*

王永红 钟泽盛 李雅琴

(邮电部第五研究所 成都 610062)

摘 要

对埋藏在三峡土壤腐蚀试验站33年的聚氯乙烯片进行了分析,结果表明,塑料片除了外观出现变硬、变形、变色外,其物理、机械及电性能测试数据仍优于标准值。聚氯乙烯片在长期埋地的环境中自然老化速度较慢,耐土壤腐蚀性能良好。

关键词 三峡站; 聚氯乙烯片; 土壤腐蚀

研究地下通信电缆所用高分子材料的性能在土壤中的变化及腐蚀规律,对于地下电缆的防护设计,制定规范及合理选用材料具有极其重要的意义。一些发达国家对此类研究非常重视,美国贝尔实验室于1956年将各种材料如塑料、树脂、橡胶、粘合剂及有绝缘层的导线共287种埋入酸、碱两种土壤中,在预定的试验期限(1,2,4,8,16,32年)取出试件进行腐蚀性分析,已取得阶段性成果^[1]。我国在这方面的研究始于50年代,1959年在国家科委领导下,在全国不同土类中建立了19个试验站29个试验点,其中埋设了电缆试件1665件(包括聚氯乙烯塑料片),分期进行挖掘分析研究,取得大量的基础数据及资料^[2,3]。

本文将对三峡站埋藏33年的聚氯乙烯塑料片的腐蚀试验结果进行分析讨论和评价,以便及时将三峡站埋藏试样分析数据提供给三峡工程有关设计部门参考。

1 试样与方法

试验样品 软聚氯乙烯塑料片。用上海化工厂生产的乳白色聚氯乙烯电缆绝缘料压制成厚度为1mm,直径为96.5mm的圆片。

试验方法 对开挖出来的试片按全国土壤腐蚀网站“材料土壤腐蚀试验方法”^[4]进行外观描述及物理、机械及电性能测试。

2 结果与分析

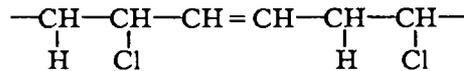
三峡站软聚氯乙烯塑料片经过33年埋藏试验后,试片质地变硬,严重凹凸不平,表层颜色由白色变为黑色,面积达98%,变黑深度为0.69mm。测得塑料片介电常数为3.5,介质损耗角正切值为0.055,绝缘电阻为 $1.1 \times 10^7 \text{M}\Omega$,体积电阻系数 $2.1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$,击穿电压强度为22.8kV/mm,抗张强度为23.3MPa,断裂伸长率为256%,吸水率为0.19%。

从试验结果来看,该站塑料片在外观上出现部分老化特征:变硬、变形、变色。

* 国家自然科学基金资助项目。

初步分析，塑料片变硬变形的原因如下：电缆用聚氯乙烯塑料是以聚氯乙烯树脂为基料，加入一定量的各种配合剂(增塑剂、稳定剂、抗氧剂、填充剂、着色剂等)的多组分混合材料。由于三峡站土壤含水率在 18.7-24% 之间，个别试坑土壤还处于水饱和状态，当土壤中水分渗入聚氯乙烯塑料片内部时，会使其中的某些水溶性物质，增塑剂和含亲水性基团的物质被水溶解，抽提或吸收，从而逐步改变聚氯乙烯塑料的物料组成和比例，使塑料变硬变脆⁽⁵⁾。塑料片凹凸不平与土壤的压力产生的机械应力也有一定的关系，因该站的土壤成土母质为花岗岩半风化物，土壤上松下紧，造成试片严重凹凸不平，此外，试片周围土壤微生物含量较高，异养菌为 $1.3 \times 10^5 - 5.1 \times 10^5$ 个/ml，中性硫化菌为 $7.5 \times 10 - 4.0 \times 10^5$ 个/ml，真菌为 $7.4 \times 10 - 1.6 \times 10^3$ 个/ml。这些土壤微生物攻击聚氯乙烯塑料体系的一些增塑剂以及油脂类化合物的组分，一般塑料表面的这些组分被消耗后又继续从内部外渗到表面，使塑料的物理机械性能改变。

塑料片变色有两方面原因，一方面是由于塑料片周围土壤硫酸盐还原菌含量较高($4.0 \times 10 - 4.5 \times 10^5$ 个/ml)，据有关资料报道⁽⁶⁾，硫酸盐还原菌的代谢产物硫化物与塑料中的稳定剂(电缆中常用的铅系稳定剂)结合(生成 PbS)使材料着黑色。再从分子结构看，聚氯乙烯分子中的氯原子都与仲碳原子相连，具有较高的耐老化稳定性，但是在生产过程中的由于聚合温度控制不好及聚合添加剂在树脂中的残余会影响树脂的结构和纯度，因此分子结构中存在一定的活性基团，如链端和链中的双键，尤其是一种烯丙基型碳氯的分子链结构⁽⁷⁾。



这种结构在热和机械力的作用下极易分解放出 HCl，而 HCl 有自催化作用，促进聚氯乙烯继续脱 HCl，产生共轭双键：



另一方面，只要有氧存在，聚氯乙烯分子就会发生氧化反应(土壤中的空气含氧约 0.1-20%)分解出 HCl，使其产生如上所述的共轭双键。共轭双键是一种生色基团⁽⁸⁾，具有共轭双键的聚氯乙烯分子在土壤氧的长期作用下，很容易发生降解和交联，导致材料变色，并随着 HCl 脱出量的增加而颜色加深，可从黄变至橙、红、褐以至黑色。

表 1 中列出了聚氯乙烯塑料片在全国土壤腐蚀网三峡站及其它站的埋设性能分析数据。结果表明，除冷湖站塑料片质软，颜色未改变外(主要原因是该站土壤含水率很低为 5.3%，硫酸盐还原菌也只有 1.4 个/ml，再加上埋深 2 米，缺氧)。其余各站都有程度不同的变硬及变色。

关于聚氯乙烯塑料片的机械物理性能和电气性能，我们将三峡站及其它站的试验结果(表 1)与电缆工业用软聚氯乙烯塑料标准值⁽⁹⁾进行比较，由表 1 可以看出，塑料片的断裂伸长率都大于 220%，抗拉强度都大于 16.7MPa，击穿电压强度都大于 20kV/mm，体积电阻系数都大于 $1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ ，均大于标准值。聚氯乙烯绝缘料除应具有较高的体积电阻系数外，还应具有较低的介电常数及介质损耗。由表 1 可看出，塑料片的介质损耗角正切值都低于 0.1，介电常数除张掖(为 5.2)，冷湖(为 5.8)，大庆(为 6.3)三站略高于 5 外，其余各站都低于标准。从以上比较看出，塑料片在三峡站埋藏 33 年后，其测试数据仍优于标准值，

而其余各站也基本上如此。这就说明聚氯乙烯塑料片在三峡站长期的土壤埋藏环境中自然老化速度是很缓慢的,而且在各种土壤中耐腐蚀性能良好。

我国采用聚氯乙烯防蚀护套的铝包通信电缆(成都—乐山全铝单四线组高频通信电缆)已安全运行27年。从实际运行的调查结果⁽¹⁰⁾和全国土壤腐蚀网各试验站聚氯乙烯塑料片埋设试验结果来看,有良好的一致性,它表明不同土壤对聚氯乙烯塑料的影响差别不大。虽然它们都有变硬变色,但不论是实际运行的电缆还是出土试样,仍保持光泽,机械物理性能和电气性能也无明显变化,并且绝无自然脆裂现象。这与国外试验结果大体相同⁽⁵⁾。因此可以断言,聚氯乙烯塑料在土壤中如果不受到意外的外力破坏的话,它的防蚀保护作用是可靠的,在通常要求的通信电缆使用寿命期间内,一般不会因自然老化而自行破坏,这是与大气敷设因环境条件而导致老化显著不同的地方。

表1 软聚氯乙烯塑料片在全国土壤腐蚀网各试验站土壤腐蚀后的性能

试验站名	土壤类型	埋藏年限(a)	外观描述	变黑深度(mm)	介电常数	介质损耗角正切值	绝缘电阻(MΩ)	体积电阻系数(Ωcm)	击穿电 压强度(kV/mm)	抗拉 强度(MPa)	伸长 率(%)	吸水 率(%)
济 南	冲积土	27	表面变黑,有褐色花斑,稍硬	0.08	4.2	0.065	3.8×10^6	8.4×10^{14}	23.1	24.1	262	0.16
西 安 (1)	耕种 褐土	30	表面有棕褐色、兰紫色斑点,不平	1.0	4.6	0.072	5.8×10^6	1.2×10^{15}	22.8	24.3	274	0.14
西 安 (2)	耕种 褐土	26	表面有少许黄、红褐色斑点,不平	0	4.3	0.065	8.8×10^6	1.4×10^{15}	23.4	25.6	280	0.14
张 掖	内陆 盐土	29	表面全变黑,稍硬	0.39	5.2	0.072	1.7×10^6	3.8×10^{14}	26.3	24.2	283	0.29
冷 湖	砾石 荒漠土	29	质软,色呈乳白色	0	5.8	0.060	3.0×10^5	6.0×10^{13}	24.4	20.6	303	0.14
南 充	紫色土	29	凹凸不平,局部变黑	0.04	3.0	0.050	8.4×10^6	1.7×10^{15}	22.7	25.4	269	0.15
大 庆	苏打 盐土	24	表面全变黑,轻微不平	0.32	6.3	0.085	1.6×10^6	2.7×10^{14}	23.0	25.4	326	0.24
贵 阳	黄壤	31	表面变黑,变硬凹凸不平	0.38	3.1	0.053	4.2×10^6	1×10^{15}	26.1	23.7	252	0.22
三 峡	黄棕壤	33	表面变黑,变硬凹凸不平	0.69	3.5	0.055	1.1×10^7	2.1×10^{15}	22.8	23.3	256	0.19
标准值				<5	<0.1		> 1×10^{13}	>20	>16.7	>220		

60-70年代,我国大量生产和使用聚氯乙烯塑料作为通信电缆的绝缘和防蚀护套材料。但随着我国石油化学工业的发展,80年代我国生产出大量的性能优良的聚乙烯护套料。根据其它试验站在“七五”期间埋藏的聚乙烯材料的试验分析结果来看,聚乙烯塑料具有比聚氯乙烯塑料约小一个数量级的透潮系数(吸水性极小),其体积电阻系数高,电气绝缘性能高而稳定,机械强度高,有耐水、油、溶剂、酸、碱、盐的优良化学稳定性。并且聚乙烯是目前世界上产量最大的塑料。因此建议采用聚乙烯护套料为地下通信电缆防蚀外护层。而聚氯乙烯塑料因具有阻燃性等优点,用作局用电缆外护层更好。

(下转第48页)

度的影响, 表现为连作根际、非根际放线菌密度明显低于轮作根际、非根际密度, 即连作促使大豆根际放线菌密度降低(表 4)。

由上可见, 连作会引起大豆根际病原真菌种类增加, 有益拮抗真菌数量减少; 并促使大豆根部土壤细菌密度下降; 大豆根部土壤放线菌密度降低。因而造成连作明显抑制大豆植株的生长发育, 使根腐病发病加重, 从而导致严重减产。因此, 在生产中应切实注意安排合理轮作, 人为管理土壤, 使土壤养分、理化性状诸因素趋于协调合理。创造有利于拮抗细菌放线菌, 不利于病原真菌的环境条件, 使连作障碍带来的危害减至最低, 确保大豆丰产丰收。

参 考 文 献

- [1] 滝岛康夫, 化学生物, 1965, 3: 530—535.
- [2] 辛惠普、马汇泉等, 大豆根腐病发生与防治的研究, 大豆科学, 1987, 第 2 期.
- [3] 中国科学院南京土壤研究所微生物室编, 土壤微生物研究法, 科学出版社, 1985, 54—57.
- [4] 魏景超著, 真菌鉴定手册, 上海科技出版社, 1979.



(上接第 45 页)

参 考 文 献

- [1] R.A.Connolly, The Bell System Technical Journal, 1972, 51(1):1-21.
- [2] 张子英等著, 全国土壤腐蚀试验网站资料选编第一集, 黑龙江省新闻出版局, 1987, 33—47.
- [3] 王永红等著, 全国土壤腐蚀试验网站资料选编第二集, 上海交通大学出版社, 1992, 47—64.
- [4] 王永红等著, 材料土壤腐蚀试验方法, 科学出版社, 1990, 83—93.
- [5] J.B.Decoste, The Bell System Technical Journal, 1972, 51(1):63—86.
- [6] 吕人豪等著, 全国土壤腐蚀试验网站资料选编第一集, 黑龙江省新闻出版局, 1987, 第 110 页.
- [7] 电线电缆手册编写组, 电线电缆手册第二册, 机械工业出版社, 1980, 第 327 页.
- [8] 化工部合成材料老化所编, 高分子材料老化与防老化, 化学工业出版社, 1979, 第 185 页.
- [9] 化工部标准, SG22-73 电缆工业用软聚氯乙烯塑料, 轻工业出版社, 1973, 第 2 页.
- [10] 徐应麟著, 铝包通信电缆的腐蚀与防护, 人民邮电出版社 1980, 第 180 页.