

## 热缩型电缆相色管老化的红外特性研究

秦 涛<sup>1,2</sup>, 高静丽<sup>2</sup>, 韩颖慧<sup>2,3</sup>, 杨 雪<sup>2,4</sup>, 张晓宏<sup>2</sup>, 冀 茂<sup>2</sup>, 纪欣欣<sup>2</sup>, 李凯特<sup>2</sup>,  
郑 鑫<sup>2</sup>, 王昕鹏<sup>2</sup>

(1. 国网天津市电力公司经济技术研究院, 天津 300171; 2. 华北电力大学 河北 保定 071003;  
3. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 4. 大唐桂冠山东电力投资有限公司, 山东 烟台 264000)

**摘要:** 利用红外光谱分析法对影响工业相色管褪色的主要因素进行了探究。研究发现, 高温低湿的环境对相色管褪色老化影响最大; 紫外光的照射会导致相色管固化程度提高从而出现明显的老化现象; 过酸过碱的环境也会对相色管内部分子结构造成一定影响。本文结论从相色管基团变化的角度揭示了相色管老化的成因, 为日后进一步研究相色管抗老化防褪色机制提供了可行方向。

**关键词:** 相色管褪色; 相色管老化; 相色管分子结构; 红外光谱; 固化度

**中图分类号:** X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2016)10-0899-04

## Infrared Study on the Aging of the Heat Shrinkable Cable Accessories

QIN Tao<sup>1,2</sup>, GAO Jingli<sup>2</sup>, HAN Yinghui<sup>2,3</sup>, YANG Xue<sup>2,4</sup>, ZHANG Xiaohong<sup>2</sup>, JI Mao<sup>2</sup>, JI Xinxin<sup>2</sup>, LI Kaite<sup>2</sup>,  
ZHENG Xin<sup>2</sup>, WANG Xinpeng<sup>2</sup>

(1. *Economic and Technology Research Institute of Tianjin electric power company, State Grid Corporation, Tianjin 300171, China;*  
2. *School of Mathematics & Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;*  
3. *State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*  
4. *Datang Guiguan Shandong Electric Power Investment Co. Ltd, Yantai 264000, China*)

**Abstract:** Various influential factors in the fading of the power accessory were investigated by the infrared spectroscopy in this study. The most important factor for the fading and aging of the power accessories is a high temperature and low humidity environment. In addition, UV radiation can lead to the increase of the degree of cure of the power accessories, significantly resulting in increasing its aging. Last but not least, strong acid or strong alkali environment will greatly affect the molecular structure of power accessories which could be greatly affected under the strong acid or strong alkali environments. These results not only reveal the reason of the aging of the power accessories, but also provide the feasible paths to the anti-aging and fade-proof of the power accessories.

**Key words:** fading of power accessories, aging of power accessories, molecular structure of power accessories, infrared spectrum, curing degree

## 0 引言

相色管作为电缆线芯相位标志的管形收缩部分, 主要用于线路分支、交叉处的相色区分, 以便于巡视人员识别、检查电缆线路, 防止误接等现象发生。电缆相色管主要以黄、绿、红 3 种颜色为主, 用于区别三相交流电的相序。在实际电力电缆应用中, 大部分相色管运行一年左右就会出现褪色与老化问题, 分不清三相, 为检修带来不便。近年来, 虽然一些企业推出的新型相色管产品在使用寿命上

有所延长, 但是在气候恶劣或者日照辐射较强的地区, 一旦使用时间过长, 仍然会出现严重的褪色和老化问题, 为电力系统的安全运行带来极大隐患<sup>[1]</sup>。相色管老化主要是由于其受到酸碱腐蚀、紫外线照射或极端温度影响而引起内部分子结构变化<sup>[2]</sup>, 可能产生了一些新的基团的生成或原化学键的断裂, 外在表现为褪色或开裂等老化迹象<sup>[3]</sup>。红外光谱法可以通过不同的峰(又称谱带)对应于分子中某个或某些基团的吸收提供了基团的信息<sup>[4]</sup>。基团(化学键)的特征吸收频率是红外光谱的最重要判据, 是定性

收稿日期: 2016-03-10; 修订日期: 2016-05-19.

作者简介: 秦涛, (1985-), 男, 2007年毕业于华北电力大学, 现为国网天津市电力公司经济技术研究院工程师。E-mail: 961920719@qq.com。

通讯作者: 韩颖慧(1978-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向: 储能, 烟气污染物脱除。E-mail: yinghuihan@ncepu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(51308212); 中央高校基础科研业务费重大项目(2015ZZD13); 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室开放基金。

鉴别和结构分析的依据<sup>[5]</sup>。谱带强度是可用作定量计算或指示某个官能团的存在<sup>[6]</sup>。红外光谱法具有测定快速、适用性强、绿色环保等优点,并且可以同时测量物体的多种理化性质,因此常常用来鉴定和表征高分子<sup>[7-8]</sup>。但据我们所知,目前尚没有利用红外法对相色管老化问题进行研究的相关报道。本文将借助红外技术,系统研究和分析影响相色管褪色老化的主要因素。本文结论旨在为研制出防褪色抗老化的工业用相色管提供理论依据和借鉴。

## 1 实验

### 1.1 实验药品与仪器

相色管(天津市供电局提供),NaOH(分析纯48.8%,天津威一),HCl(分析纯,38.9%,天津威一),其他药品均来自于华新化学试剂有限公司;傅里叶变换红外分析仪(美国赛默飞世尔,Nicolet Is5型),恒温烘箱(上海南荣 DZX60208),电子恒温水浴锅(中兴 DZKW 型);立式实验室冰箱(中科美菱 DW-FL450),紫外线灯管(CREATOR UVC30W),加湿器(上海湿腾 ST-03Z)。

### 1.2 实验方法及步骤

利用自制老化箱进行加速老化实验,分别考察了温度、湿度、紫外线辐射和酸碱度等因素对相色管老化的影响。利用红外光谱法对老化前后的相色管进行对比分析。

#### 1.2.1 温度影响实验

首先将相色管分为10 mm×10 mm相同的3份,进行编号;然后依次放入对应的对流恒温烘箱中,分别在0℃、30℃、60℃下进行20 h实验,并增加一组温度为60℃、老化时间为40 h的实验,以得到更准确的结论;最后记录实验结果,并用红外光谱仪测定相色管的内部结构,进行分析。

#### 1.2.2 湿度影响实验

将相色管裁成10 mm×10 mm的5等份试样,并进行编号;接着,将试样分别置于30℃、10%RH,30℃、10%RH,60℃、90%RH,60℃、90%RH四种不同温湿的环境中进行试验,留一份试样做空白对照,40 h后取出试样;最后,用红外光谱仪测定每份试样的分子内部结构,分析湿度对相色管结构的影响,并绘制红外光谱图。

#### 1.2.3 紫外线影响实验

将相色管分为10 mm×10 mm二等份,并进行编号;然后,在其他条件相同的条件下,1号放入自制紫外灯老化箱,2号作为对照试验,使用日光灯照射,40 h后记录实验结果;最后,用红外光谱仪测定每份相色管的分子内部结构,分析紫外线对

相色管结构的影响并绘制红外光谱图。

### 1.2.4 酸碱度影响实验

将相色管分成10 mm×10 mm的7等份试样,并进行编号。利用NaOH和HCL配置出pH分别为1、3、5、7、9、11、13的溶液,且将试样依序置于上述溶液中。在试验温度为20℃的条件下浸泡25 d。最后,将试样取出并洗净表面的酸液和碱液,使用红外光谱仪测其试验前后内部分子结构的变化,分析酸碱度对相色管老化的影响并绘制红外光谱图。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 温度对相色管分子结构的影响

首先考察了温度对相色管分子结构的影响,实验结果如图1所示。图1是不同温度下相色管的红外光谱图,温度在0℃~60℃变化的过程中,相色管的红外谱线出现了频移。当温度由0℃升高至30℃时,红外谱线没有较大的频移,仅在波数大于3000 cm<sup>-1</sup>时有向下频移的趋势;当温度继续升高到60℃时,红外谱线呈现向上频移的趋势,且随时间的延长,这种频移现象越发明显。由图可见,温度为60℃,老化时间为40 h的曲线与另外3条曲线相比,变化程度更为明显。在波数为550 cm<sup>-1</sup>、1000 cm<sup>-1</sup>、2800 cm<sup>-1</sup>等吸收峰处的相对光密度的增大幅度尤为剧烈。这说明,高温对相色管褪色影响尤为显著。并且,在相同温度下,延长热辐射时间,特征峰表征的更为明显,C-O/C-C/N=O/C-H等化学键变化加剧,相色管内部结构的变化也会更明显<sup>[9]</sup>。但总体来看,温度变化并未使红外光谱图出现任何新的特征吸收峰,这说明相色管在热辐射引起的老化过程中并没有新的基团产生,但原有官能团本身出现了不同程度的变化。这种现象的产生,是有机化合物的颜料在一定温度下发生了降解所致。

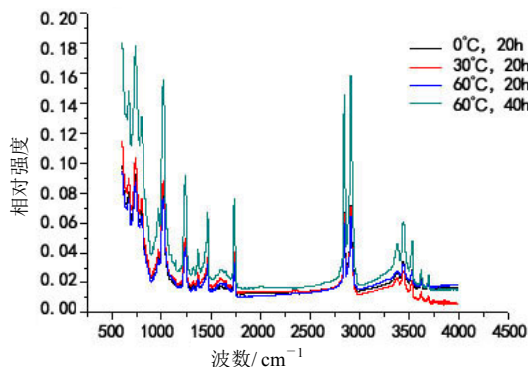


图1 不同实验温度下相色管红外谱图

Fig.1 Infrared spectra of the cable accessories under the different temperature

### 2.2 湿度对相色管分子结构的影响

实验考查了湿度对工业相色管的影响,如图2所

示。在高温和高湿的综合作用下,整个红外光谱线产生一定程度的频移,30℃、90%RH 的红外谱线与30℃、10% RH 的红外谱线相比,在波数 $500\text{ cm}^{-1}$ 附近的幅值变化程度较为明显,振动频率也较后者剧烈。但60℃、10% RH 的红外光谱线与60℃、10% RH 的红外光谱线几乎重合,并没有出现实验预期的频移现象。因此湿度变化导致相色管因水解断裂造成的分子链变短在红外光谱中没有明显的表征出来。但从图2中仍然可以看出,3445 $\text{ cm}^{-1}$ 处O-H特征吸收峰非常尖锐,且振动频率升高,这说明湿度仍然对相色管的老化起了很大作用,加速了分子链的水解反应,促使羟基的含量增加。并且随着湿度的提高,波数为2350 $\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰消失,说明部分双键或三键因水解而打开了,使得峰值降低。对比而言,高温低湿特征峰最明显,红外光谱线在1000 $\text{ cm}^{-1}$ ,2800 $\text{ cm}^{-1}$ 等各个特征峰值处的波动更为明显,振动频率也更为剧烈。原因是高温会加速有机化合物颜料的分解,高温低湿的环境下,分子链水解反应后羟基的含量增加,由此导致相色管褪色现象严重。可甄选一种与羟基反应但反应强度不太剧烈的添加剂来预防褪色现象<sup>[10]</sup>。

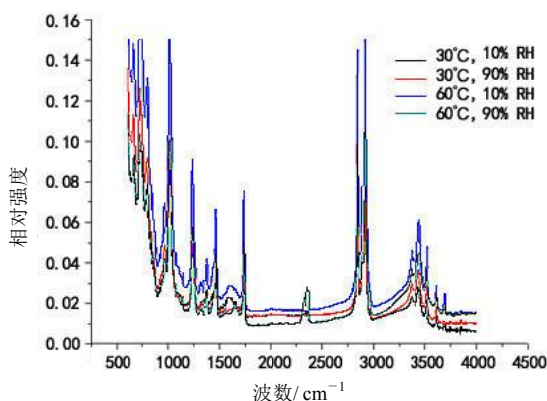


图2 不同湿度对相色管影响红外谱图

Fig.2 Infrared spectra of the effect of humidity on the structure of cable accessories

### 2.3 紫外线对相色管分子结构的影响

图3是不同紫外光照射下相色管的红外光谱图,可以看出,两条红外光谱线总体上差异不大,600 $\text{ cm}^{-1}$ 处紫外光的红外谱线与日光灯的红外谱线相比,有向下频移的趋势,随着波长的增大,这种趋势逐渐减小,在1700 $\text{ cm}^{-1}$ 处波峰消失,到1800 $\text{ cm}^{-1}$ 左右呈现反超的趋势,但谱带的位置没有明显的变化。1700 $\text{ cm}^{-1}$ 处波峰消失,是因为照射过程中相色管中有醛类物质转化为其他物质<sup>[11]</sup>,并且波数在1700 $\text{ cm}^{-1}$ ~1900 $\text{ cm}^{-1}$ 附近时,紫外线的红外光谱线较日光灯下的红外光谱线有向上频移的现象,也印证了这一论据。紫外光老化前后试样的红外光谱图谱带位置并无变化,这是因为紫外光导致高分子材料

固化所致。各个特征吸收峰相比未照射的强度明显变弱,这是光照致使相色管褪色的重要因素。要使得相色管具有防褪色性能,可以通过添加改性剂尽可能减少因吸收紫外光而产生的光反应<sup>[12]</sup>。

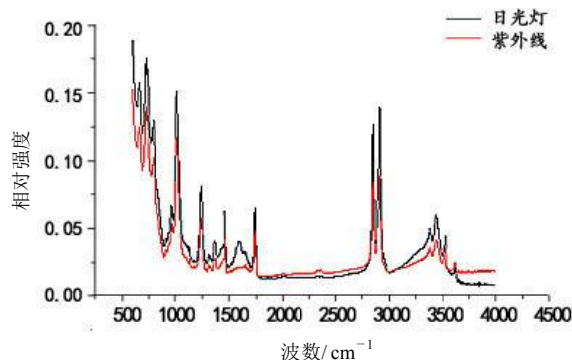


图3 紫外线对相色管分子结构影响的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of the effect of UV irradiation on the structure of cable accessories

### 2.4 酸碱度对相色管分子结构的影响

图4是不同实验pH下相色管红外光谱图。在全pH范围内红外光谱图的吸收峰个数未变,说明没有新的基团出现,也没有基团消失,但吸光度发生了改变,说明各个基团的量发生了改变。在pH=1和pH=13时,每个吸收峰的吸光度对比于中性条件下变化都比较明显,说明过酸和过碱都会对相色管中的特征基团数量有明显影响。但在实际工作环境下,出现过酸过碱的可能性极小<sup>[13]</sup>。

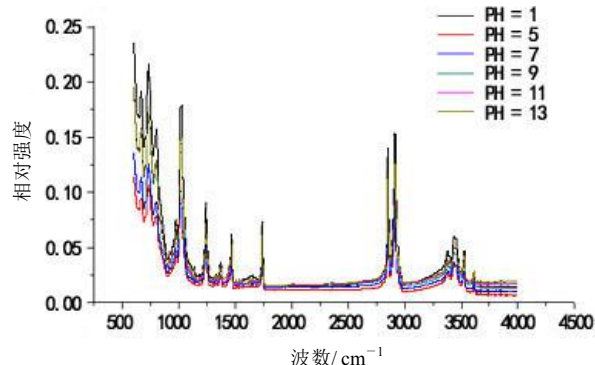


图4 不同pH下相色管分子结构影响的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of the effect of PH on the structure of cable accessories

### 2.5 相色管红外特征峰的标定

从以上红外图像中可以发现,无论何种条件变化,主要基团的吸收峰是一致的。在500~750 $\text{ cm}^{-1}$ 范围内,相色管在730 $\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个吸收峰,该峰是有机卤化物作用的结果<sup>[14]</sup>。723 $\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是烷基弯曲振动的结果,根据其吸收峰位置可以确定烷基-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-中n大于4,另外在746 $\text{ cm}^{-1}$ 处也有明显的吸收峰,表示也还存在有n=2的烷烃存在。另外在746 $\text{ cm}^{-1}$ 处也有明显的吸收峰,表示也还存在有n=2的烷烃存在;波数在750~1250 $\text{ cm}^{-1}$ 范

围内,  $1000\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于相色管中大量  $\text{S}=\text{O}_2$  的存在; 波数在  $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  范围内, 在  $1200\text{ cm}^{-1}$  左右处的吸收峰为  $-\text{NO}_2$  对称收缩<sup>[15]</sup>; 波数为  $1750\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为醛的主要特征吸收, 即官能团  $\text{C}=\text{O}$  的存在<sup>[16]</sup>; 波数在  $2750\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  范围内有两个较强的吸收峰,  $2840\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  伸缩振动吸收峰,  $2950\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  伸缩振动吸收峰, 其中甲基  $-\text{CH}_3$  的吸收更强一些; 在  $3200\text{ cm}^{-1}$  到  $3500\text{ cm}^{-1}$  有宽而弱的吸收带, 是由于  $\text{N}-\text{H}$  或  $\text{O}-\text{H}$  键的存在而引起<sup>[17]</sup>。

### 3 结论

本研究采用红外光谱分析法对影响工业相色管褪色的主要因素, 如温度、湿度、光照、酸碱度等进行了分析, 旨在为揭示工业相色管老化褪色的成因提供基础数据和借鉴:

1) 长时间高温或电缆过热对相色管褪色影响比较显著。

2) 高温低湿的环境中, 相色管褪色现象最为明显, 这是由于在高温低湿的条件下, 通过分子链水解反应后羟基的含量增加所致。

3) 太阳光中的紫外光可导致相色管材料固化程度提高, 分子结构发生变化而出现褪色现象。因此, 在相色管中加入紫外线吸收剂等光稳定剂, 有望提高相色管的耐光性能。

4) 过酸过碱会对相色管中的特征基团数量有明显影响, 因而酸雨等外界环境也会对工业电缆相色管产生一定影响。

#### 参考文献:

- [1] 冯新德, 张中岳, 施良和. 高分子辞典[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998: 419.  
FENG Xinde, ZHANG Zhongyue, SHI Lianghe. *Polymer Dictionary*[M]. Beijing: China Petro chemical Press, 1998: 419.
- [2] 周勇. 高分子材料的老化研究[J]. 国外塑料, 2012(1): 35-41.  
ZHOU Yong. Aging studies of macromolecule[J]. *Foreign Plastics*, 2012(1): 35-41.
- [3] 陈羽中. 热缩型电力电缆附件的技术与应用[J]. 绝缘材料, 2002, (2): 34-39.  
CHEN Yuzhong. Technology and application of heat shrinkable power cable accessories[J]. *Insulating Materials*, 2002(2): 34-39.
- [4] LI Xiang. Interaction between Polyacrylonitrile(PAN) and plasticizer at different temperature: infrared analysis[R]. Qingdao, Shandong: Chinese Materials Research Society(C-MRS), 2013.
- [5] 杨建. 常见温湿度老化试验方法及试验后的评判[J]. 环境技术, 2007(1): 8-9, 13.  
YANG Jian. The temperature and humidity aging test methods and evaluation after test[J]. *Environ. Technol.*, 2007(1): 8-9, 13.
- [6] 杨琼. 近红外光谱法定量分析及其应用研究[D]. 重庆: 西南大学,

2009.

YANG Qiong. Study on Near Infrared Spectroscopy Quantitative Analysis and Its Application[D]. Chong Qing: Southwest University, 2009.

- [7] 袁天军, 王家俊, 者为, 等. 近红外光谱法的应用及相关标准综述[J]. 中国农学通报, 2013, 20: 190-196.  
YUAN Tianjun, WANG Jiajun, ZHE wei, et al. A summary of application and related standards of near infrared spectroscopy[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 20: 23-26.
- [8] Abolfazl Akbarzadeh, Nosratollah Zaghami, Haleh Mikaeili, et al. Synthesis, characterization, and in vitro evaluation of novel polymer-coated magnetic nanoparticles for controlled delivery of doxorubicin[J]. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 2012(5): 13-25.
- [9] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报, 2005(3): 62-69.  
LIU Jingjun, LI Xiaoyu. Research progress on the mechanism and aging behaviour of polymer materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2005(3): 62-69.
- [10] 吴石山, 雷景新. 紫外辐照聚烯烃官能化及其增容技术研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2000(3): 39-42.  
WU Shishan, LEI Jingxin. Research progress of polyolefin functionalization and compatibilization techniques of UV radiation[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2000(3): 39-42.
- [11] 杨旭东, 丁辛, 薛育龙, 等. 自然环境下降聚丙烯土工织物的老化行为[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2007, 33(1): 57-61.  
YANG Xudong, DING Xin, XUE Yulong. Aging performances of polypropylene geotextiles under outdoor environment conditions[J]. *J. Donghua University*, 2007, 33(1): 57-61.
- [12] 佐藤. 软质 PVC 湿度老化定量试验[J]. 塑料, 1973(1): 37-38.  
ZUO Teng. Soft PVC humidity aging quantitative test[J]. *Plastic*, 1973(1): 37-38.
- [13] 吴利敏. 近红外光谱法快速检测某些中药及中成药品质的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.  
WU Limin. Application Research on Rapid Testing of Some Chinese Herbal Medicine and Chinese Patent Medicine Quality by Near Infrared spectroscopy[D]. Chongqing: Southwestern University, 2013.
- [14] Adel Z E, Amira M H Hefni M A. Spectroscopic, voltammetric and coordination studies on novel schiff base ligand derived from fluorenone with phenyl thiosemicarbazide[J]. *Spectrosc. Lett.*, 1993, 26(7): 1311-1333.
- [15] Gatehouse B M. A survey of the infrared spectra of  $\text{NO}_2$  in metal complexes[J]. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958(8): 79-86.
- [16] Yamagiwa N, Tian J, Matsunaga S, et al. Catalytic asymmetric cyano-ethoxycarbonylation reaction of aldehydes using a  $\text{YLi}_2\text{Tris}(\text{binaphthoxide})(\text{YLB})$  complex: mechanism and roles of achiral additives[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(10): 3413-3422.
- [17] Svatos G F, Curran C Quagliano J V. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. 1a, bV. The  $\text{N}-\text{H}$  stretching vibration in coordination compounds[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77(23): 6159-6163.