

На правах рукописи

Скрозников Сергей Викторович

Закономерности формирования структурно-механических свойств сшитых полиолефинов для кабельной техники

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии высокомолекулярных соединений в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Лямкин Дмитрий Иванович, доцент
кафедры химии и технологии
высокомолекулярных соединений
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Боев Михаил Андреевич, профессор
кафедры физики и технологии
электротехнических материалов и
компонентов Национального
исследовательского университета МЭИ

кандидат химических наук, доцент
Аблеев Руслан Иршатович,
заведующий лабораторией
композиционных материалов
инновационного центра «Технопарк -
БашГУ»

Ведущая организация:

АО «Особое конструкторское бюро
кабельной промышленности»

Защита состоится 23 декабря 2015г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. С середины 90-х годов прошлого столетия главной тенденцией в развитии кабельной отрасли является активное внедрение в производство силовых кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена (СПЭ). Использование изоляции из СПЭ расширяет температурный диапазон эксплуатации кабельных изделий до 90-150⁰С (кратковременно до 250⁰С при коротком замыкании), повышает химическую стойкость, стойкость к растрескиванию в агрессивных средах, улучшает механические свойства и увеличивает время надежной работоспособности изделий до 15-20 лет.

Одной из проблем эксплуатации кабелей с изоляцией из СПЭ является то, что на предприятиях кабельной отрасли не всегда обеспечивается необходимая степень сшивания. В ряде случаев это приводит к следующим негативным последствиям:

- Аварии и отказы на кабельных линиях и электроподстанциях (статистика по Москве – 12 отказов кабельных линий на 100 км кабеля в год).
- Выбраковка ряда партий кабельной продукции при недостаточной степени сшивания.
- Большой разброс по степени сшивания СПЭ различных заводов изготовителей (в 10 и более раз) и, как следствие, невоспроизводимость свойств кабельной изоляции при повышенных температурах.

Решение этих проблем сдерживается отсутствием надежных, быстрых (научно-обоснованных и методически простых) способов оценки степени сшивания.

В связи с этим, особую актуальность приобретает отработка надежной методики оценки качества кабельной изоляции из СПЭ по величине плотности пространственной химической сетки.

Одним из наиболее распространенных способов сшивания ПЭ, особенно для высоковольтных кабелей подземного заложения является пероксидный способ. В данном способе необходимые значения плотности сетки обеспечиваются при достаточно высоком содержании перекиси дикумила - ПДК (3-4)%, при котором возможно ухудшение электрофизических свойств и термической стабильности кабельной изоляции из СПЭ. Кроме того, главным недостатком пероксидного способа

сшивания является высокая энергоемкость и недостаточная скорость процесса, требующая использования громоздких сшивающих модулей длиной 80-120 метров.

Цель работы: на базе отработанной методики оценки плотности сетки разработать модифицированную систему отверждения с уменьшенным содержанием ПДК, повысить воспроизводимость по степени сшивания ПЭ и увеличить производительность процесса отверждения.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Отработка методики быстрого и надежного способа оценки степени сшивания по величине плотности сетки, сравнение данной методики с методиками, используемыми на предприятиях кабельной отрасли.
2. Определение оптимального значения плотности сетки, обеспечивающего наилучшую работоспособность изоляции кабельного изделия.
3. Сравнительный анализ влияния различных способов сшивания на работоспособность сетки СПЭ.
4. Разработать модифицированную пероксидную систему отверждения для ПЭ различных отечественных марок с уменьшенным содержанием ПДК (1-2)% за счет дополнительного введения ускорителя отверждения полифункционального мономера (ПФМ) - триметиолпропантриметакрилата (ТМП) с целью обеспечения необходимых значений плотности сетки и повышения производительности процесса сшивания.
5. Решение проблемы термодинамической стабильности неотвержденной композиции ПЭ с ТМП при хранении и транспортировке до завода изготовителя кабельной продукции за счет введения дополнительных полимеров – совместителей.

Научная новизна:

1. Впервые был проведен сравнительный анализ влияния плотности пространственной сетки на работоспособность ПЭ сшитого различными способами при повышенных температурах. Показано, что при одинаковых значениях плотности сетки, прочность ПЭ, сшитого пероксидным и силанольным способами, выше, чем при радиационном, вследствие различных температурных условий сшивания и различного влияния кристаллической структуры на регулярность полимерной сетки.
2. Впервые был проведен совместный анализ влияния ПДК, ТМП и ПТР ПЭ на плотность сетки СПЭ. Найдено корреляционное уравнение, позволяющее

рассчитывать значения плотности сетки СПЭ на основании содержания ПДК и ТМП для различных отечественных марок ПЭ с учетом их ПТР. Разработана модифицированная система отверждения (1,5-2% ПДК, 3% ТМП), обеспечивающая необходимые термомеханические свойства изоляции.

3. Решена проблема термодинамической совместимости неотвержденной композиции ПЭ с полифункциональным мономером ТМП при хранении и транспортировке до завода изготовителя кабельной продукции за счет введения ТМП в виде 20% концентрата в полярных сополимерах - совместителях СЭВА – 118 или TSEV 2113. Увеличение после отверждения плотности сетки этой композиции в 3-3,5 раза происходит за счет более однородного распределения ТМП в полиолефиновой матрице, что позволяет уменьшить содержание отвердителя ПДК до 1%.

Практическая значимость работы:

1. На базе термомеханического метода исследования с использованием прибора СМПП-РХТУ отработана методика оценки пространственной сетки сшитого полиэтилена кабельной изоляции и ее стойкости к воздействию тепловой деформации. Методика оценки плотности сетки на приборе СМПП-РХТУ внедрена на предприятии «Полимерпласт» и прошла опытно-промышленную проверку на заводах ЗАОр НП «Подольсккабель», АВВ «Москабель», «Кавказкабель», ОАО «Электрокабель» г. Кольчугино, "Саранск Кабель".

2. Показана нецелесообразность использования длительного и неэкологичного метода оценки степени сшивания по величине гель-фракции.

3. Найдено корреляционное уравнение позволяющее рассчитывать содержание ПДК и ТМП для обеспечения необходимой степени сшивания кабельной изоляции на основе отечественных марок ПЭ в зависимости от значений их ПТР.

4. Использование ТМП в составе модифицированной пероксидной системы отверждения позволяет в 1,5-2 раза повысить производительность процесса отверждения ПЭ изоляции.

5. Введение в полиэтиленовую композицию 3% ТМП в виде 20% концентрата в полярных сополимерах - совместителях СЭВА – 118 или TSEV 2113 обеспечивает термодинамическую стабильность системы при хранении и транспортировке до

завода изготовителя, повышает степень сшивания и позволяет уменьшить содержание ПДК до 1%.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на X, XI, XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2009», «МКХТ-2010», «МКХТ-2011».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 работы в изданиях, рекомендуемых высшей аттестационной комиссией.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 3^х глав, выводов, списка использованной литературы из 145 наименований и приложения. Материал изложен на 149 страницах машинописного текста и иллюстрируется 23 таблицами и 66 рисунками.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи исследования.

Глава 1 является литературным обзором, в котором анализируются преимущества перехода от силовых кабелей с маслонаполненной изоляцией к кабелям с изоляцией из сшитого полиэтилена (СПЭ). Описаны три промышленных способа получения СПЭ и приводится сравнение свойств полиэтилена, полученного различными способами. Подробно анализируются данные российских и зарубежных исследователей о перспективах применения различных со-агентов сшивки для ускорения процесса отверждения ПЭ.

Глава 2 представляет собой методическую часть, в которой даны характеристики исходных компонентов. Объектами исследования служили промышленные образцы кабельной изоляции, а так же лабораторные образцы, изготовленные с использованием следующих марок: ПЭ 102-10К, ПЭ 107-02К, ПЭ 107-10К, ПЭ 10803-020, ПЭ 153-02К, ПЭ 178-10К. Сшивающим агентом являлась перекись дикумила (ПДК) производства Laport Catalysts & Initiators. В качестве со-агента сшивки использовался полифункциональный мономер ТМП (триметилпропантриметакрилат) производства фирмы BISOMER. В качестве модификаторов использовались сополимеры этилена с винилацетатом (ВА) – СЭВА 11104-030, СЭВА 11306-075, СЭВА 11507-070, СЭВА 11607-040, СЭВА 11708-210 и

СЭВА 11808-340 и тройной сополимер этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом TSEV 2113 GB. Стабилизаторами композиций служили продукты: Irganox PS-802 и Irganox 1010.

Смешение композиций проводили в лопастном смесителе СЛ-4 при температуре 135-140⁰С в течение 25 минут. ПДК вводилась за 5-7 минут до окончания смешения. Отверждение композиций проводили в условиях прессования при температурах 150 и 180⁰С.

Термомеханический анализ (ТМА), величину плотности пространственной химической сетки (n_c), показатели физико-механических свойств при различных температурах, значения тепловой деформации (ϵ_{15}) при 200⁰С определяли на приборе СМПП-РХТУ (Ростест-Москва №3649 1998г.). Калориметрические исследования проводили на калориметре ДСК-822 «Mettler». Отработка методики оценки плотности сетки (по уравнению высокоэластичности) включала нахождение равновесной температуры испытания (130⁰С) методами ТМА и ДСК, при которой кристаллическая структура полностью разрушена и деформированию препятствуют только химические связи сетки.

Предварительная оценка совместимости ПЭ, СЭВА и ТМП проведена «методом Аскадского», путем сравнения их параметров растворимости. Практическая оценка термодинамической совместимости проводилась методом оптического клина и «методом пятна» по величине константы термодинамической устойчивости (КТДУ), представляющей собой отношение диаметров пятна пластификатора на вошеной бумаге и исходной таблетки после действия напряжения 1 кгс/см² в течение 14 суток (ГОСТ 14332).

Оптическую плотность определяли на спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-6100УФ. Определение удельно-объемного электрического сопротивления проводили на тераометре типа ТОММ-01.

Глава 3. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

3.1 Исследование свойств ПЭ, отвержденного разными способами

Промышленные образцы СПЭ различных заводов изготовителей существенно различаются по значению тепловой деформации (ϵ_{15}) и плотности сетки даже при

одном способе сшивания и в ряде случаев не удовлетворяют требованиям Международной электротехнической комиссии (МЭК) по уровню ϵ_{15} не более 175% (табл. 1).

Таблица 1

Диапазон изменения значений показателей оценки степени сшивания при различных способах вулканизации.

Метод сшивания, (Требования МЭК)	$n_c \cdot 10^5$, моль/см ³	ϵ_{15} , % (не более 175%)	Гель фракция, % (не менее 70%)
Пероксидный	4,3-8,3	30-110	-
Силанольный	1,3-14,6	15-525	-
Радиационный	1,21-10,3	26-560	40-82

Значение плотности сетки, при котором СПЭ удовлетворяет требованиям МЭК по ϵ_{15} (не более 175%) должно составлять не менее $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (рис.1).

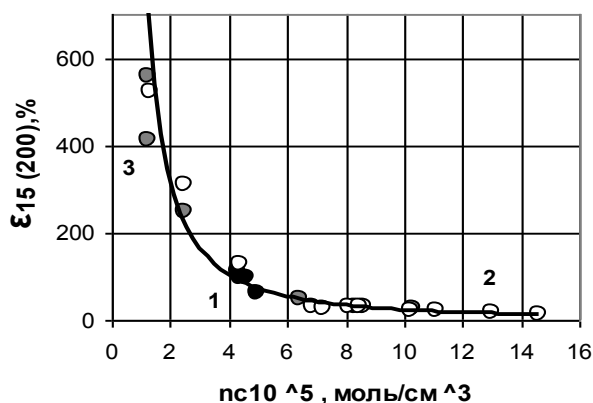


Рис.1. Зависимость тепловой деформации от плотности сетки кабельной изоляции из полиэтилена, сшитого пероксидным (1), силанольным (2) и радиационным (3) способами.

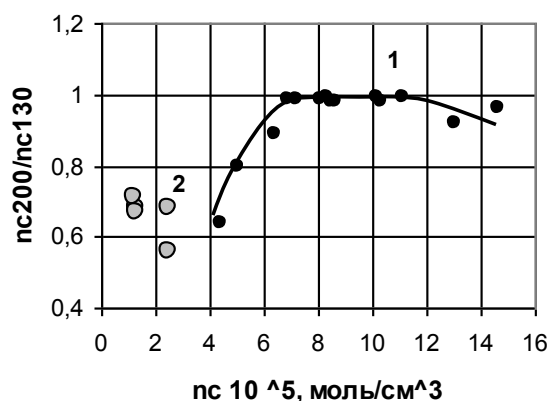


Рис.2. Зависимость отношения n_{c200}/n_{c130} от плотности сетки образцов СПЭ: 1 - не разрушились при 200⁰С, 2 – разрушились при 200⁰С.

Наиболее стабильная структура сетки СПЭ обеспечивается в диапазоне значений $n_c = (7-11) \cdot 10^{-5}$ моль/см³. В этом диапазоне значения n_c рассчитанные по величине ϵ_{15} при 200⁰С и определенные при 130⁰С практически совпадают (рис.2). Уменьшение отношения n_{c200}/n_{c130} при меньших и больших значениях n_c связано с процессами разрушения сетки во времени при термомеханическом воздействии.

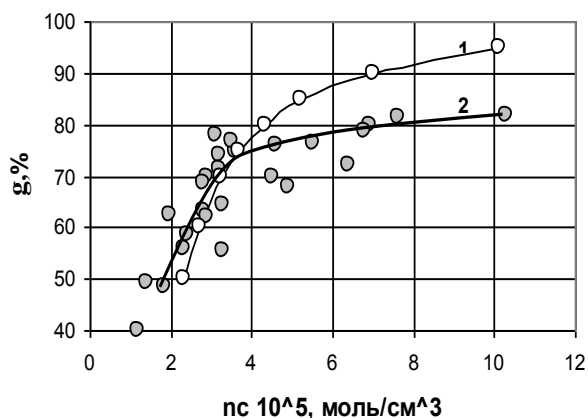


Рис. 3. Зависимости содержания гель фракции СПЭ от плотности сетки.

1 - теоретическая кривая.

2 - экспериментальные данных

Проведено сопоставление значений плотности сетки с техническими показателями степени сшивания СПЭ - величиной гель фракции (g) и значениями тепловой деформации (рис. 3). В диапазоне изменения g (75-80)% n_c увеличивается более чем в 2 раза $(4-10) \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$.

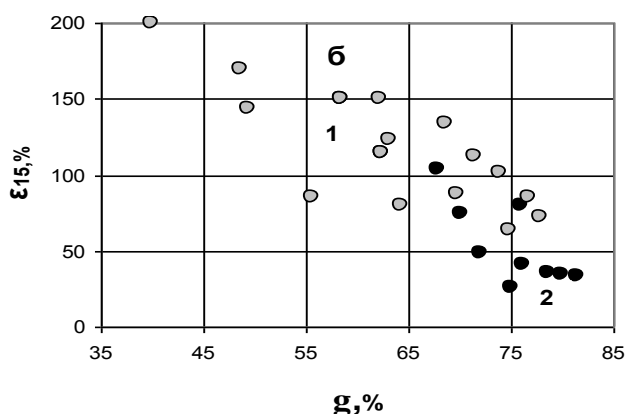
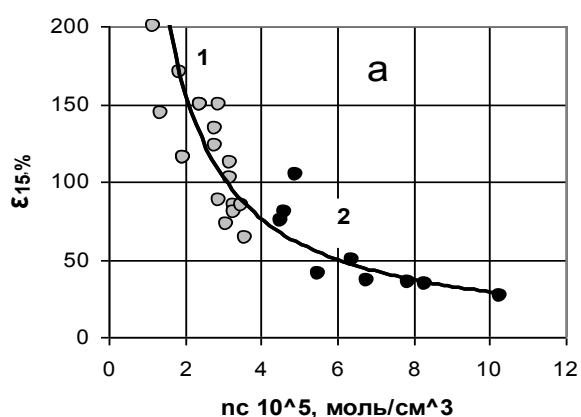


Рис. 4. Зависимости тепловой деформации СПЭ от плотности сетки (а) и гель фракции (б). 1- образцы разрушились при испытании, 2- образцы не разрушились.

При n_c более $4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ образцы не разрушаются при испытании на тепловую деформацию при 200°C и удовлетворяют требованиям МЭК (рис.4а). Что касается содержания гель фракции, (рис.4б) то наблюдается существенный разброс значений ϵ_{15} и даже при g более 75% возможно преждевременное разрушение образцов. Поэтому, на основании показателя гель фракция нельзя в полной мере судить о качестве кабельной продукции, а для характеристики степени сшивания целесообразнее оценивать величину плотности сетки - n_c .

3.2 Влияние способа отверждения на работоспособность СПЭ в широком диапазоне температур

Установлено, что в диапазоне температур (20-260)⁰С наилучшие прочностные свойства имеют ПЭ сшитые пероксидным и силанольным способами, тогда как прочность радиационно-сшитого ПЭ заметно ниже. При одинаковых значениях плотности сетки прочность при 130⁰С ПЭ, сшитого пероксидным способом, несколько выше, чем при силанольном и существенно выше, чем при радиационном (рис. 5).

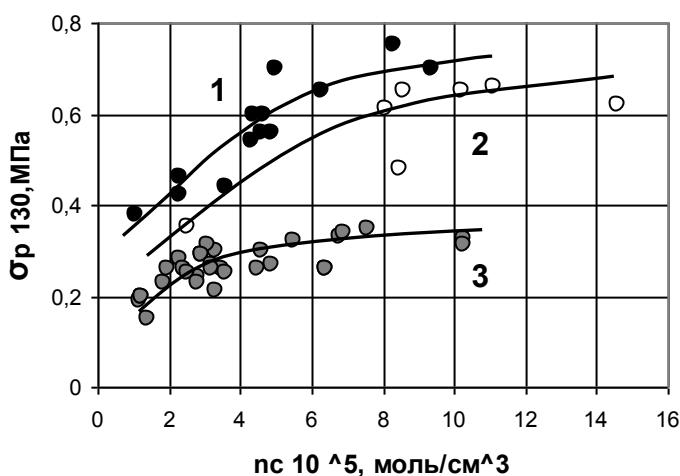


Рис. 5. Зависимость прочности при 130⁰С для кабельной изоляции изполиэтилена, сшитого пероксидным (1), силанольным (2) и радиационным (3) способами от плотности сетки.

Это объясняется различными температурными условиями сшивания. При пероксидном способе (температура сшивания более 150⁰С выше температуры плавления ПЭ) пространственная сетка образуется в однородном расплаве полимера. При силанольном способе сшивание в автоклаве с кипящей водой (~100⁰С) при температуре близкой к температуре плавления ПЭ. При радиационном способе сшивание идет при температурах ниже $T_{пл}$ ПЭ (обычно при 20⁰С) образование сетки идет в гетерогенной системе – главным образом в аморфных областях между кристаллитами, а образующаяся сетка менее однородна (более дефектна) и имеет меньшую несущую способность.

Показано, что при пероксидном и силанольном способах температура и энтальпия плавления закономерно уменьшаются с ростом плотности сетки, которая препятствует кристаллизации, тогда как при радиационном сшивании они практически не зависят от плотности сетки.

Таким образом, с точки зрения обеспечения высоких физико-механических характеристик СПЭ при температурах более 100°C пероксидный и силанольный способы сшивания являются более предпочтительными, чем радиационный. Однако для средне и крупногабаритных кабельных изделий наиболее приемлемым является пероксидный способ.

3.3 Влияние содержания ПДК на термостабильность СПЭ

С целью прогнозирования поведения СПЭ при длительной эксплуатации исследовано влияние содержания отвердителя ПДК (0,5-4)% на стабильность характеристик при термическом старении (135°C, 7 суток в соответствии с требованиями МЭК). При содержании ПДК более 2% наблюдается снижение механических свойств и значений плотности сетки после старения. Вместе с тем, для выполнения требований по тепловой деформации СПЭ (не более 175%) необходимы значения плотности сетки не менее $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, которые достигаются при содержании ПДК свыше 2%. В связи с этим, для обеспечения термической стабильности и необходимых значений плотности сетки при одновременном снижении концентрации ПДК (до 2% и менее) необходимо применение дополнительных со-агентов сшивки.

3.4 Совместное влияние ПДК и ТМП на степень отверждения ПЭ различных марок

В качестве со-агента сшивки был выбран ТМП. Показано, что при малых содержаниях ПДК 1-2% увеличение концентрации ТМП свыше 3% нецелесообразно. Зависимости плотности сетки от содержания ПДК (0-2,5)% для композиций с добавкой 3% ТМП и без нее для полиэтиленов различных кабельных марок ПЭ 108, ПЭ 107-02К, ПЭ 107-10К, ПЭ 178-10К, ПЭ 153-02К, ПЭ 102-10К при содержании ПДК до 2-2,5% имеют практически линейный характер (рис.6).

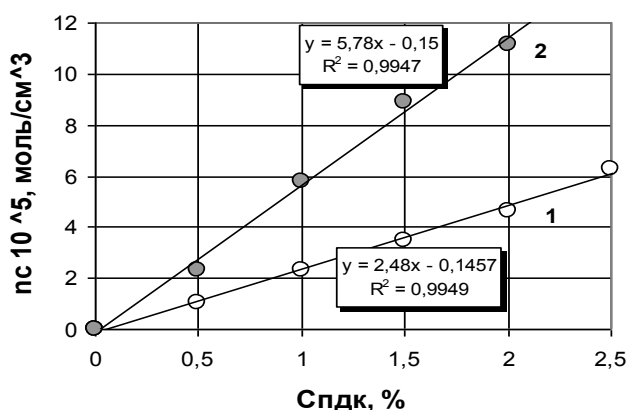


Рис. 6. Типичная зависимость плотности сетки от концентрации перекиси дикумила для композиций с добавкой ТМП (2) и без нее (1) для ПЭ 102-10К.

Для ориентировочной оценки плотности сетки СПЭ в зависимости от содержания ПДК и модификатора ТМП в исследованном диапазоне их концентраций предложено уравнение:

$$n_c = (B_1 + B_2 \cdot C_T) \cdot C_{\text{пдк}},$$

$C_{\text{пдк}}$ – концентрация ПДК, масс. %, C_T – концентрация ТМП, масс. %, B_1 и B_2 – коэффициенты.

Значения коэффициентов B_1 и B_2 приведены в таблице 2 для различных марок ПЭ, отличающихся значением ПТР.

Таблица 2

Значения коэффициентов B_1 и B_2 различных марок ПЭ

Марка ПЭ	ПТР, 190°С, 2,16 кг, г/10мин	B_1	B_2
ПЭ 108	1,8	1,87	0,36
ПЭ 107-02К белый	2,0	1,91	0,31
ПЭ 107- 10К черный	2,2	1,74	0,34
ПЭ 178-10К	1,2	2,16	0,52
ПЭ 153-02К	0,36	2,34	0,66
ПЭ 102-10К	0,25	2,48	1,08

С уменьшением ПТР (т.е. ростом средней молекулярной массы ПЭ) значения коэффициентов B_1 и B_2 возрастают, что свидетельствует о повышении эффективности сшивания. Полученные данные позволяют регулировать значения плотности сетки СПЭ путем одновременного изменения содержания отвердителя – ПДК (ниже 2%) и модификатора ТМП, с учетом влияния ПТР исходного ПЭ.

3.5 Влияние ТМП на кинетику отверждения полиэтилена при пероксидном сшивании

Исследование кинетики отверждения в широком диапазоне температур (130-180)°С показало, что в присутствии ТМП помимо увеличения плотности сетки наблюдается существенное (в 1,5-2 раза) ускорение процесса отверждения (рис. 7).

Значения энергии активации отверждения для композиций без добавки и с 3% ТМП близки между собой (124,6 и 122 КДж/моль соответственно).

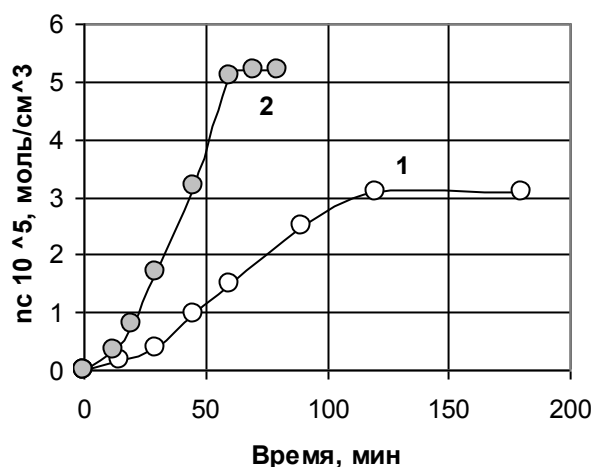


Рис. 7. Зависимость плотности сетки от времени отверждения (1,5% ПДК) при 150°С для ПЭ 153-02К без ТМП (1) и с 3% ТМП (2).

3.6 Влияние сополимеров этилена на свойства сшивающихся полиолефиновых композиций, модифицированных ТМПТМА

Вследствие низкой термодинамической совместимости полярного ТМП с ПЭ неотвержденная система ПЭ с 3% ТМП нестабильна во времени хранения. При отверждении спустя некоторое время после смешения, величина плотности сетки уменьшается и приближается к значению для композиции без ТМП. Одновременно фиксируется экссудация жидкости на поверхности образцов – (КТДУ, оцениваемая «методом пятна» увеличивается до значения 1,4). В качестве потенциальных совместителей использовали полярные сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) с содержанием винилацетата (от 7 до 28%), а также тройной сополимер этилена, винилацетата и малеинового ангидрида (марка TSEV 2113). Предварительная оценка совместимости полимеров с ТМП по методу Аскадского показала (табл. 3), что для сополимеров СЭВА 118 и TSEV 2113 (28% ВА) разность параметров растворимости $\delta_{\text{ТМП}} - \delta_{\text{ПОЛ}}$ меньше порогового значения 4,0, что указывает на возможность совместимости компонентов. На интерферограммах (рис. 8) для сополимеров наблюдается искривление полос в области взаимодиффузии с ТМП, что свидетельствует об их ограниченной совместимости.

Значения параметров растворимости компонентов

Компонент	δ , (МДж/м ³) ^{-1/2}	$\delta_{\text{ТМП}} - \delta_{\text{ПОЛ}}$, (МДж/м ³) ^{-1/2}
ПЭ	16,1	4,7
СЭВА 11306-075	16,5	4,3
СЭВА 11808-340	17,0	3,8
TSEV 2113	17,1	3,7
ТМПТМА	20,8	-

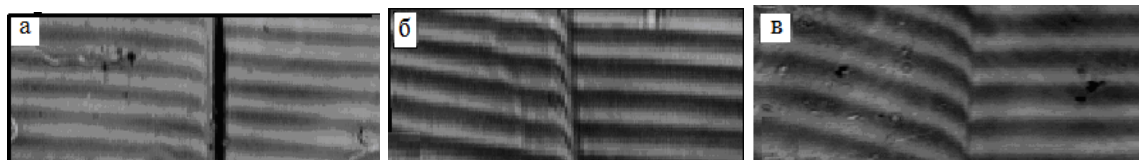


Рис. 8. Интерферограммы взаимодиффузии ПЭ (а), СЭВА 118 (б) и TSEV 2113 (в) с ТМП.

Удовлетворительная совместимость СЭВА-118 и TSEV 2113 с ТМП (КТДУ < 1,2) наблюдается при его содержании не более 20%. СЭВА-118 и ТМП вводили в ПЭ двумя способами:

- 1 - одновременным усреднением всех компонентов при смешении в расплаве.
- 2 - в две стадии. Вначале изготавливался 20% концентрат ТМП в СЭВА-118 и 2113, который затем вводился в расплав полиэтилена.

Установлено, что при введении ТМП в виде предварительно изготовленного 20% концентрата в сополимерах система является термодинамически устойчивой.

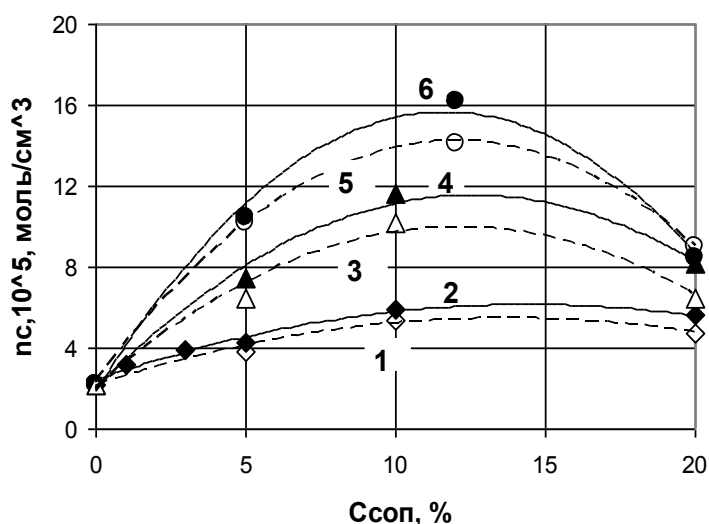


Рис. 9. Зависимости плотности сетки ПЭ-108 (2% ПДК) от содержания СЭВА-118 (1,3,5) и TSEV 2113 (2,4,6), для индивидуальных сополимеров (1,2) и композиций с 3% ТМП (4-6) при одновременном смешении компонентов (3,4), и вводе ТМП в виде концентрата в сополимерах (5,6).

При введении ТМП в ПЭ в виде концентрата в сополимерах СЭВА-118 и TSEV 2113 (10-12%) плотность сетки резко увеличивается до $(12-16) \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (рис. 9), вследствие его более однородного распределения, что подтверждается измерением оптической плотности (мутности) сшитых композиций при 150°C.

Таким образом, использование в качестве полимеров - совместителей полярных сополимеров этилена обеспечивает термодинамическую совместимость полиэтиленовой матрицы с со-агетом сшивки ТМП, что является весьма важным при хранении и транспортировке композиций до завода изготовителя. Высокая скорость отверждения дает возможность существенного повышения производительности процесса сшивания. Кроме того, более высокие значения плотности сетки позволяют заканчивать процесс даже при 50% степени сшивания и еще более сократить время отверждения или уменьшить содержание отвердителя ПДК до 1-1,5% (табл.4).

На основании данных, показанных в диссертационном исследовании, было получено положительное заключение ФИПС на выдачу патента по заявке № 2014113603/04 «Термодинамически стабильная сшивающаяся полиолефиновая композиция с ускорителем отверждения триметилпропантриметакрилатом».

Таблица 4

Состав и свойства контрольных и модифицированных композиций

Компоненты	Требования МЭК 60502 (60540)	Содержание компонентов, мас.ч.			
		Контрольные композиции		Модифицированные композиции	
		1	2	3	4
ПЭВД 10803-020		100	100	88	88
СЭВА-11808-340 ТУ 6-05-1636-97				12	
TSEV 2113 GB Германия					12
ТМП BISOMER			3	3	3
Перекись дикумила Laport Catalysts & Initiators		2	2	1	1

Свойства композиций					
Разрывное напряжение, МПа	12,5	18,5	16	17,5	16,0
Относительное удлинение при разрыве, %	200	600	550	570	550
КТДУ, до отверждения	-	-	1,34	0	0
Время полного отверждения при 150°C, мин		120	45	35	30
Плотность сетки, $\cdot 10^5$ моль/см ³	2	2,9	4,3	6,5	7,2
Относительное удлинение после выдержки в течение 15 минут при температуре $(200\pm 3)^\circ\text{C}$ и растягивающем напряжении 0,2 МПа, %, не более	175	310 разрыв через 2 мин.	150	125	110
Максимальное остаточное удлинение после охлаждения, %	15	-	-	3	2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом см ³	$1 \cdot 10^{12}$, не менее	$3,5 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$7,3 \cdot 10^{15}$	$8,4 \cdot 10^{14}$

Выводы

1. На базе термомеханического метода исследования с использованием прибора СМПП-РХТУ отработана методика оценки пространственной сетки сшитого полиэтилена (СПЭ) для кабельной изоляции и ее стойкости к воздействию тепловой деформации.
2. Найдено значение плотности сетки (не менее $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) при котором СПЭ удовлетворяет требованиям МЭК по тепловой деформации (не более 175%) и диапазон ее изменения $(7-11) \cdot 10^{-5}$ моль/см³, где пространственная сетка обладает наилучшей стабильностью к термомеханическим воздействиям.
3. Показано, что при одинаковом значении показателя гель-фракция плотность сетки СПЭ может отличаться в 2 и более раз. Поэтому показатель гель-фракция не пригоден

для оценки степени сшивания полиэтилена. Рекомендовано использование параметра «плотность сетки» для повышения надежности и ускорения оценки качества кабельной изоляции. Методика оценки плотности сетки СПЭ на приборе СМПП-РХТУ внедрена на предприятии «Полимерпласт» и прошла опытно-промышленную проверку на заводах «Подольсккабель», «Кавказкабель», «Электрокабель» г. Кольчугино и др.

4. Установлено, что при одинаковых значениях плотности сетки, высокотемпературная (130°C) прочность ПЭ, сшитого пероксидным и силанольным способами, выше, чем при радиационном вследствие различных температурных условий сшивания и различного влияния параметров кристаллической структуры на регулярность полимерной сетки.

5. С целью модификации пероксидного способа сшивания полиэтилена для увеличения плотности сетки до значений (не менее $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³), ускорения процесса отверждения, повышения термической стабильности при одновременном снижении содержания перекиси дикумила до 1,5-2% предложено использовать со-агент сшивки трехфункциональный олигоэфиракрилат триметилпропан триметакрилат (ТМП). Показано, что введение 3% ТМП существенно (в 2-3 раза) повышает плотность сетки сшитого полиэтилена и в 1,5-2 раза ускоряет процесс отверждения, что позволяет значительно увеличить производительность выпуска кабельной продукции.

6. Найдено корреляционное уравнение, позволяющее рассчитывать значения плотности сетки СПЭ на основании содержания ПДК и ТМП для различных промышленных марок ПЭ с учетом их ПТР. Предложена модифицированная система отверждения (1,5-2% ПДК, 3% ТМП), обеспечивающая необходимые термомеханические свойства изоляции.

7. Для обеспечения термодинамической стабильности полиэтиленовой композиции с 3% ТМП до отверждения в процессе хранения и транспортировки до завода изготовителя кабельной продукции предложено вводить ТМП в виде 20% концентрата в полярных сополимерах-совместителях (СЭВА – 118 или TSEV 2113 с содержанием ВА 28%). После отверждения плотность сетки увеличивается в 3-3,5

раза, за счет более однородного распределения ТМП в полиолефиновой матрице, что позволило уменьшить содержание отвердителя ПДК до 1% .

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В. Сравнительная оценка возможности использования показателей геля фракция и плотность сетки для характеристики степени сшивания и эксплуатационных свойств радиационно-сшитого полиэтилена для кабельной изоляции // Пластические массы. - 2012. - № 3. - с. 14 – 16.
2. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии // Пластические массы. - 2012. - № 2. - с. 25 – 28.
3. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Влияние сополимеров этилена на свойства сшивающихся полиолефиновых композиций модифицированных триметилпропантриметакрилатом // Пластические массы - 2015. - № 1/2. - с. 10-13.
4. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В.. Сравнительная оценка плотности и стабильности химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. Успехи в химии и химической технологии. Сб. научн. трудов. МКХТ-2009. Т. 23. № 4. с. 105-108.
5. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Зеленцова Н.С., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В. Особенности структурно-механических свойств радиационно-сшитого полиэтилена для кабельной изоляции., Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. Тр. Т 24, № 3 (108). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010, с. 77-81.
6. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н., Кобец АВ., Черкашин П.А., Черепенников С.В. Модификация пероксидного способа сшивания полиэтилена для кабельной техники.// Успехи в химии и химической технологии. Т. 25, №12(128) МКХТ-2011. с. 45-49.
7. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин С.В., Черепенников С.В. Влияние условий облучения на структурно-механические свойства сшитого полиэтилена для кабельной изоляции. Успехи в специальной химии и химической технологии: Труды Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, -М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2010, с. 505 – 509.