

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель –

кандидат технических наук,

доцент Лямкин Д.И.

Москва 2015г.

Содержание

Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	10
1.1 Тенденции развития кабельной промышленности в России.....	10
1.2 Способы получения сшитого полиэтилена.....	16
1.2.1 Радиационное отверждение ПЭ.....	16
1.2.2 Перекисное отверждение ПЭ.....	19
1.2.3 Силанольное отверждение ПЭ.....	23
1.3 Свойства полиэтилена, отвержденного различными способами.....	29
1.4 Повышение эффективности процессов отверждения ПЭ.....	33
1.4.1 Ускорение радиационного способа отверждения ПЭ.....	34
1.4.2 Ускорение силанольного способа отверждения ПЭ.....	39
1.4.3 Ускорение пероксидного способа отверждения ПЭ.....	43
2. Методическая часть.....	52
2.1 Объекты исследования.....	52
2.2 Методы исследования.....	58
2.2.1 Приготовление композиций и изготовление образцов.....	58
2.2.2 Определение показателей структурно-механических свойств на приборе «СМИП-РХТУ»	58
2.2.3 Методики оценки плотности сетки и тепловой деформации.....	61

2.2.4 Теоретическая оценка термодинамической совместимости полимеров и органических растворителей по методу Аскадского.....	64
2.2.5 Оценка термодинамической совместимости по методу оптического клина.....	66
2.2.6 Технический метод оценки термодинамической совместимости...	67
2.2.7 Метод дифференциально-сканирующей калориметрии.....	68
2.2.8 Спектрометрический анализ.....	70
2.2.9 Определение удельно-объемного сопротивления полимерных материалов.....	71
3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.....	73
3.1 Исследование свойств ПЭ, отвержденного разными способами.....	73
3.1.1 Анализ термомеханического поведения промышленных образцов кабельной изоляции из СПЭ.....	73
3.1.2 Сопоставление различных методов оценки степени отверждения ПЭ.....	75
3.1.3 Влияние способа отверждения на работоспособность СПЭ в широком диапазоне температур.....	82
3.1.4 Влияние содержания ПДК на термостабильность СПЭ.....	91
3.2 Влияние олигоэфиракрилата на формирование структурно – механических свойств СПЭ.....	94

3.2.1 Влияние ОАЭ на плотность сетки и свойства СПЭ.....	95
3.2.2 Совместное влияние ПДК и ТМП на степень отверждения ПЭ различных марок.....	96
3.2.3 Влияние ТМП на кинетику отверждения полиэтилена при пероксидном сшивании.....	102
3.3 Влияние сополимеров этилена на свойства сшивающихся полиолефиновых композиций, модифицированных ТМП.....	108
Выводы.....	122
Список литературы.....	124
Приложение №1.....	140

Введение

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 90-150°C (кратковременно до 250°C 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 100км 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 пероксидном 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 перекиси дикумила, 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 молекулярной массы 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:

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 СПЭ на приборе СМПП-РХТУ внедрена на предприятии «Полимерпласт» и прошла опытно-промышленную проверку на заводах «Подольсккабель», «Кавказкабель», «Электрокабель» г. Кольчугино и др.
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:

- 5^й международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2009, Москва.
- 6^й международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2010, Москва.
- 7^й международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2011, Москва.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 работы в изданиях, рекомендуемых ВАК.

Структура и объем: 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.

1. Литературный обзор

1.1 Тенденции развития кабельной промышленности в России

Кабельно-проводниковые изделия находят свое применение во всех сферах человеческой деятельности. Без них невозможно функционирование таких отраслей как: энергетическая, транспортная, строительная, жилищно-коммунальная.

В 1990 году кабельная промышленность СССР являлась второй в мире по объемам выпуска кабельно-проводниковой продукции. В результате реформ, проведенных в период 1991 - 1998гг., а так же сопутствовавших им снижений инвестиций в электроэнергетику и рост импортной продукции, объем выпуска кабельных изделий уменьшился в 5 раз, по сравнению с объемом производства в 1990г. В дальнейшем, в производства кабельной продукции присутствовал лишь рост объемов выпуска, вплоть до 2008г [1].

Самой большой областью кабельной промышленности является сектор производства кабелей энергетического назначения. К ним относятся силовые кабели низкого (до 6кВ), среднего(6-36кВ), высокого напряжения (36-161кВ) и сверхвысокого напряжения (более 161кВ) [2-6]. Область производства данной продукции, начиная с 1998г., является наиболее динамически развивающейся в кабельной промышленности России и стран СНГ, несмотря на спад в 2008-2009.

Одной из главных тенденций в развитии кабельной отрасли в последнее время является активное внедрение в производство силовых кабелей изоляции из сшитого полиэтилена с последующей заменой маслонеполненных кабельных изделий на соответствующую продукцию. Кабельная изоляция из сшитого полиэтилена (российское обозначение СПЭ, английское – XLPE, немецкое – VPE) обладает высокими электрическими и механическими характеристиками

материала, меньшей гигроскопичностью и большим диапазоном рабочих температур [7].

На данный момент наиболее распространенными являются следующие 3 способа получения кабельной изоляции из СПЭ [8, 9]:

1. Радиационный способ. Образование поперечных химических связей между макромолекулами полимера происходит под действием ионизирующего излучения.
2. Пероксидный способ. В данном случае инициатором образования поперечных химических связей являются различные органические перекиси.
3. Силанольный способ. Образование поперечных химических связей происходит при помощи органосиланов с небольшим (0,1-0,2%) количеством перекиси.

Примером успешного использования силовых кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена являются такие страны как: США, Япония, Германия, Англия, Франция, Дания, Финляндия, Швеция. По данным на 2010 год в США и Канаде доля кабелей с изоляцией из СПЭ составляет 85% всего рынка силовых кабелей, в Германии и Дании – 95%, а в Японии, Франции, Финляндии и Швеции в распределительных сетях среднего напряжения используется только кабель с изоляцией из СПЭ [10-12]. В России внедрение изоляции из сшитого полиэтилена началось сравнительно недавно, так как вся российская кабельная промышленность с середины прошлого века была ориентирована на маслонеполненную изоляцию. В начале 90-х годов началось активное применение силовых кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена. В большинстве случаев это была продукция импортного производства. Начиная с 2005 года, наблюдался значительный рост выпуска импортозамещающей кабельной продукции (рис. 1.1) [13].

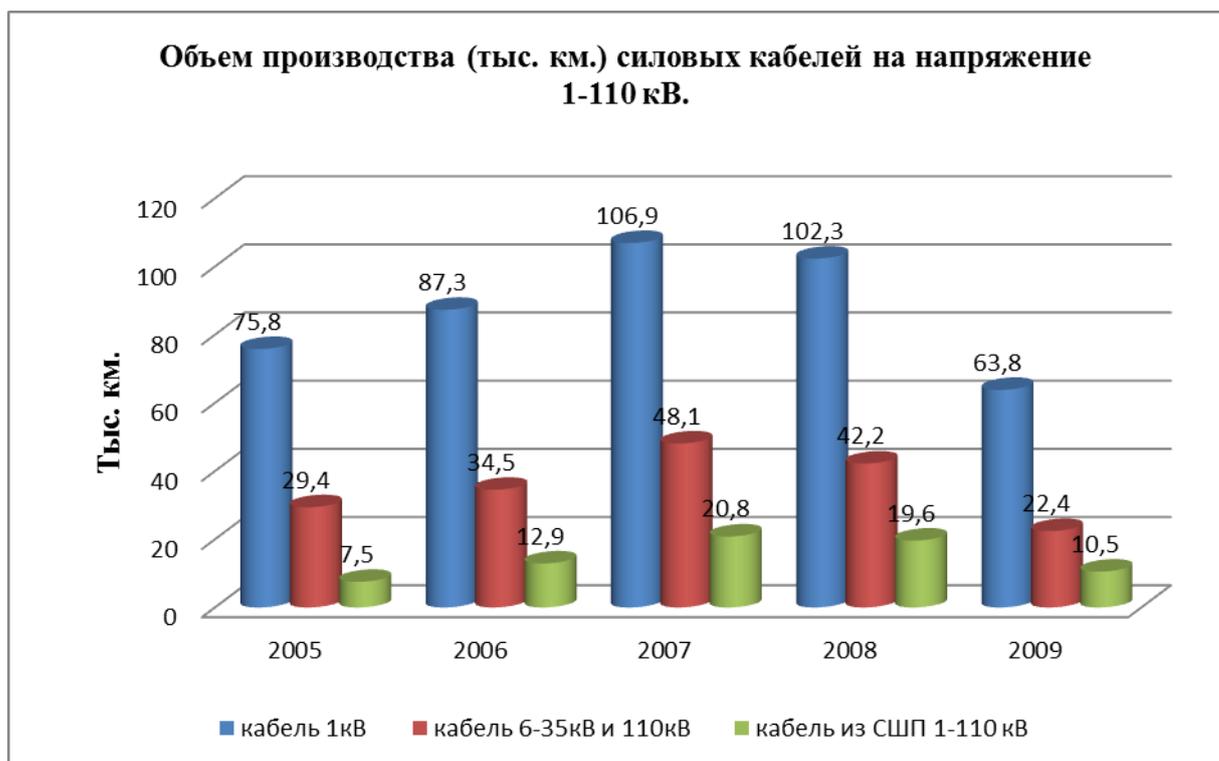


Рис. 1.1. Объем производства силовых кабелей в России [13].

Высокие показатели производства были обусловлены введением большого количества новых кабельных линий у различных заводов изготовителей. Так же увеличилась номенклатура выпускаемых изделий и стали активно развиваться работы по демонтажу старых кабельных линий с последующей заменой на новую продукцию.

Увеличение объемов выпуска силовой кабельной продукции напрямую оказало влияние на потребление сшиваемых полиэтиленовых композиции заводами изготовителями [13]. В 2007 году объем потребления сшиваемых полиэтиленовых композиций достиг значения 15100 тонн (рис. 1.2). Так же в общем объеме потребления доля композиций для пероксидной и силанольной сшивки выросла с 4% до 30%. По данным “ВНИИКП” [13] доля пероксидно-сшиваемых композиций для производства кабелей среднего и высокого напряжения составляет примерно 35-40% от общего объема потребления. А 60-65% составляют композиции силанольной сшивки, используемые для производства кабелей на напряжение 1-10 кВ.



Рис. 1.2. Объем потребления сшиваемых композиций полиэтилена при выпуске силовых кабелей [13].

Снижение потребления данных материалов в 2009 году, а так же регресс в выпуске силовой кабельной продукции, обусловлено глобальным спадом в промышленности из-за экономического кризиса. По данным ассоциации "Электрокабель" в 2012 году на предприятиях ассоциации превзойден объем производства кабельных изделий в предкризисном 2008 году и в дальнейшем прогнозируется рост в выпуске силовой кабельной продукции с изоляцией из СПЭ [14].

Так же по данным Ассоциации "Электрокабель" среди крупнейших заводов-производителей кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена (таблица 1.1) наиболее распространенным способом сшивки является пероксидный, и используется он для получения кабельных изделий на среднее и высокое напряжение. Силанольный способ сшивки имеет меньшее распространение, и применяется для получения кабельно-проводниковой продукции низкого напряжения [15].

Крупнейшие заводы-производители кабелей с изоляцией из СПЭ [15].

№ п/п	Наименование завода, число технологических линий	Напряжение выпускаемых кабелей, кВ	Год начала выпуска	Технология
1	ООО «Камский кабель», 3 линии	10 110-220	2003 2009	силановая пероксидная
2	ЗАО «Кавказкабель», 2 линии	10 10-35	2003 2009	силановая пероксидная
3	ОАО «Иркутсккабель», 2 линии	10-35	2004	Пероксидная
4	ОАО «Электрокабель Кольчугинский завод», 1 линия	10-110	2005	пероксидная
5	ОАО «Сарансккабель», 2 линии	10-35	2005	пероксидная
6	ОАО «Севкабель», 2 линии	10 110-220	2005 2008	силановая пероксидная
7	ЗАО завод «Южкабель», 2 линии	10-110 110-330	2004 2009	пероксидная
8	ОАО «Кирскабель», 1 линия	10-110	2009	пероксидная
	Всего: 15 линий			

Активное внедрение кабелей с изоляцией из СПЭ взамен маслонаполненных обусловлено наличием целого ряда преимуществ [16-21]:

- Высокий ток термической устойчивости при коротком замыкании.
- Низкая удельная повреждаемость и малая гигроскопичность.
- Отсутствие масла, битума, свинца обеспечивает минимальное влияние на окружающую среду.
- Большие строительные длины и малый вес кабельных изделий.
- Повышенная нагрузочная способность, обусловленная более высокой допустимой температурой изоляции в рабочем режиме.
- Малый наружный диаметр, что позволяет уменьшить радиус изгиба кабелей.
- Возможность прокладки на трассах с неограниченной разностью уровней.
- Отсутствие жидкостей в конструкции кабеля и подпитывающей аппаратуры, что значительно снижает расходы на сооружение кабельной линии, ее ремонт и эксплуатацию.
- Простая технология монтажа муфт и ремонта кабеля.

Все вышперечисленные преимущества кабелей с изоляцией из СПЭ связаны именно со свойствами СПЭ, которые, свою очередь, зависят от особенностей способа сшивания. У каждого способа сшивки есть кардинальные отличия от других в химических, температурных, временных и, как следствие, аппаратурных особенностях отверждения. Все это напрямую влияет на воспроизводимость требуемых свойств кабельной изоляции и, соответственно, на эксплуатационные свойства готовых кабельных изделий.

1.2 Способы получения сшитого полиэтилена

1.2.1 Радиационное отверждение ПЭ

Возможность получения сшитого полиэтилена посредством облучения была показана Доулом в 1948 году [22, 23]. Первый выпуск кабельных изделий с изоляцией из радиационно-обработанного полиэтилена с повышенной механической прочностью, тепло- и термостойкостью был осуществлен в 1954 г. фирмой General Electric в США. В промышленном масштабе выпускать кабельные изделия с изоляцией из радиационно-сшитого ПЭ многие страны начали в 60-е годы прошлого столетия [24].

Сшивание ПЭ может происходить под воздействием различных видов ионизирующих излучений. Наиболее применимыми являются β и γ излучения [24, 25]. Выбор нужного излучения основывается на габаритах облучаемого изделия. При большой толщине материала используется γ излучение, благодаря его высокой проникающей способности, а при малой толщине - β излучение [26]. Основным источником γ излучения является изотоп кобальта ^{60}Co , период полураспада которого – 5.2 года.

На практике в качестве источника ионизирующего излучения используются ускорители электронов, преимуществом которых является меньшая радиационная опасность (при выключении они радиационно безопасны). Для облучения полимерных труб и кабелей используются линейные ускорители типа ИЛУ, электроны в которых ускоряются с помощью электромагнитного поля, создаваемого высокочастотным генератором в резонаторе тороидальной формы [27]. Средняя мощность пучка электронов зависит от силы тока и напряжения подаваемого на генератор [24]. Ускорители электронов для промышленного применения делятся на 3 группы: низкоэнергетические (<300кэВ), среднеэнергетические (от 300кэВ до 4МэВ) и

высокоэнергетические (>4 МэВ) [28]. Основные параметры различных ускорителей типа ИЛУ приведены в таблице 1.2 [29].

Таблица 1.2

Параметры различных ускорителей типа ИЛУ [29].

Параметры	ИЛУ-6	ИЛУ-8	ИЛУ-10
Энергия электронов, МэВ	1,2-2,5	0,7-1	2,5-5
Средняя мощность пучка, кВт.	20	25	50
Средний ток пучка, мА.	20	30	15
Потребляемая мощность, кВт.	100	80	150
Вес ускорителя, т	2,2	0,6	2,9

Свободно-радикальный механизм сшивки радиационно-химическим методом показан во многих работах [25, 30-35]. Под действием излучения в ПЭ образуются свободные радикалы, способствующие формированию редких поперечных связей. При более длительном облучении рост количества поперечных связей приводит к образованию пространственной структуры. Одновременно с процессом образования поперечных связей проходит процесс деструкции. Несмотря на то, что для ПЭ скорость процесса образования поперечных связей выше скорости деструкции, конечная степень сшивки напрямую зависит от условий облучения.

Существенное воздействие на процесс сшивания оказывает температура, при которой происходит облучение ПЭ. С увеличением температуры

происходит рост подвижности макрорадикалов и, как следствие, увеличивается скорость сшивки [36].

Так же во время сшивки могут протекать такие побочные реакции как образование водорода, возникновение ненасыщенных связей в основных цепях ПЭ с последующим взаимодействием с макрорадикалами. Образование низкомолекулярных алкильных радикалов является причиной деструкции макроцепей ПЭ и выделения газов с низкой молекулярной массой, таких как CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и других [37, 38].

Несмотря на то, что γ излучение наиболее часто применимо при радиационном модифицировании свойств ПЭ, главным его недостатком является малая мощность поглощенной дозы излучения по отношению к объему облучаемого изделия, поэтому для достижения требуемой поглощенной дозы время облучения может составлять десятки и сотни часов. Из-за этого при длительном воздействии на воздухе происходит взаимодействие продуктов радиолиза с кислородом, что, в свою очередь, приводит к дополнительному окислению ПЭ. Для избежания этого нежелательного процесса облучение проводят в нейтральной среде, что ведет к усложнению как технологического оборудования, так и операций по проведению процесса [31, 39, 40].

Несмотря на большое количество сопутствующих процессу отверждения побочных реакций и сложностью в облучении крупногабаритных изделий, радиационный способ отверждения обладает рядом преимуществ по сравнению с пероксидным и силанольным способами [33, 41, 42]:

1. Возможность управления степенью сшивания посредством регулировки дозы облучения.
2. Относительно низкие энергозатраты, по сравнению с другими технологиями отверждение.
3. Скорость проведения радиационного отверждения выше, чем у остальных способов.

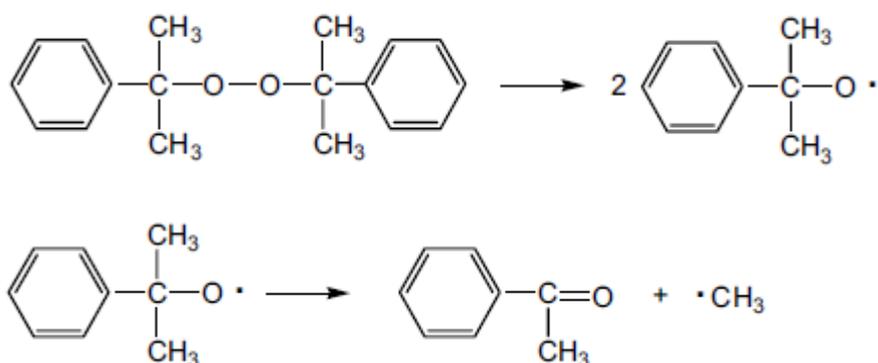
4. Начинать и прекращать проведение процесса радиационно-химического сшивания можно практически мгновенно
5. Низкая потребность в площадях под радиационное оборудование.

1.2.2 Перекисное отверждение ПЭ

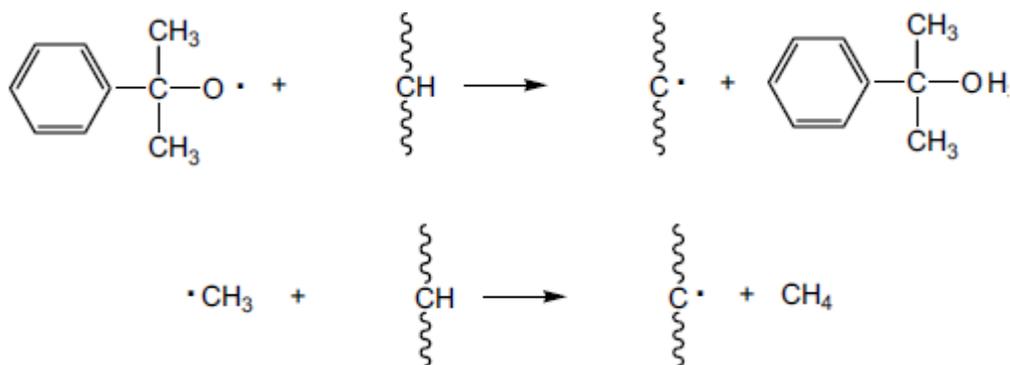
Сшивание эластомеров при помощи перекисей было впервые предложено И.И. Остромысленским в 1915 году [43]. Технология пероксидной сшивки непосредственно полиэтилена была разработана в 1968 году Томасом Энгелем. В промышленном масштабе выпускать кабельные изделия с изоляцией из пероксидно-сшитого ПЭ многие страны начали в 80-е годы прошлого столетия.

Механизм сшивки ПЭ различными органическими перекисями показан во многих работах [25, 38, 44-48]. В процессе отверждения протекают следующие химические реакции:

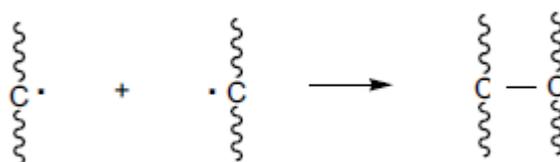
- 1) Разложение перекиси и образование свободных радикалов:



2) Иницирование цепи:



3) Обрыв цепи с образованием поперечной связи С-С:



На данный момент известно о более ста различных видах перекисей, которые могут быть использованы при сшивке ПЭ, но применяются не более 20 из этих соединений [49]. Самыми распространенными в промышленности являются (рис. 1.3-1.5) [50]:

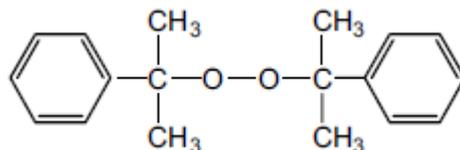


Рис. 1.3. Перекись дикумила (ПДК)

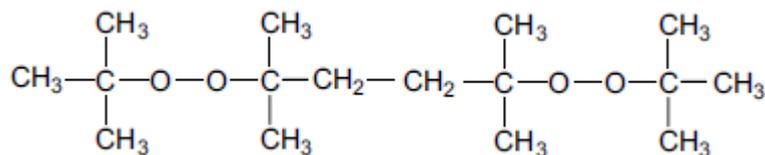


Рис. 1.4. 2,5-Диметил-2,5-дитретбутилперокси гексан (ДТБПГ).

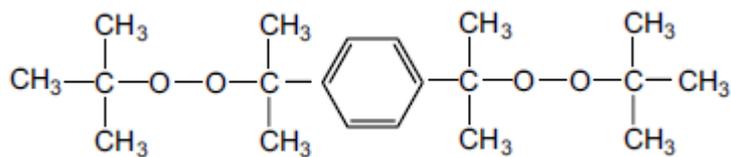


Рис. 1.5. Дитретбутилперокси изопрпилбензол (ДТБПИПБ)

Основные свойства представленных ранее органически перекисей представлены в таблице 1.3 [40, 51]:

Таблица 1.3

Основные свойства органически перекисей.

Перекись	Энергия активации распада, кДж/моль	Содержание активного кислорода, %	Температура разложения, °С
ПДК	137,8	5,9	132
ДТБПГ	147,4	10,2	143
ДТБПИПБ	143,5	9,1	140

Для эффективной сшивки ПЭ перекисные агенты должны обладать следующими свойствами [49, 52, 53]:

- Равномерное распределение в полимере без образования агломератов.
- Температура отверждения должна быть выше температуры переработки полимера.
- Продукты разложения перекиси должны активно акцептировать атомы водорода и в минимальной степени вступать в побочные реакции.
- Перекись должна быть малолетучей и нетоксичной.

- Перекись не должна вступать во взаимодействие с другими добавками.

Наиболее распространенными для сшивки ПЭ перекисями являются ПДК [51] и 2,5-Диметил-2,5-дитретбутилперокси гексан [54], благодаря их хорошей отверждающей способности и высоким значениям энергии активации распада и температуры разложения, препятствующим преждевременному сшиванию композиции.

Основным промышленным способом получения пероксидно-сшивающихся полиолефинов является метод Энгеля [55, 56]. Смешение перекиси и других компонентов с расплавом полимера производится до получения гомогенной смеси с последующим гранулированием на обычном оборудовании или механическим измельчением. Данный процесс производится при температурах близких к температурам разложения перекиси, что может привести к преждевременному сшиванию в случае нарушения температурных условий смешения. Поэтому рекомендуются сшивающие агенты с высокой термоустойчивостью и минимальная продолжительность процесса смешения [57].

Формование изоляции на токопроводящую жилу происходит путем послойного нанесения на специальных наклонных или вертикальных линиях. Затем происходит отверждение готового изделия в вулканизационной трубе при высокой (от 150 до 250°C) температуре и давлении в среде инертного газа (сухая вулканизация). Степень сшивания определяется временем пребывания изделия в вулканизационной трубе. Средняя длина данной трубы 60-100 метров [57]. Таким образом, пероксидная технология осуществляет сшивку изделия в расплаве.

Такие системы требуют значительных финансовых затрат и применяются исключительно при производстве кабелей с рабочим напряжением от 6 до 500кВ. При сшивке образуются побочные продукты, такие как метан, ацетофенон и метиловый спирт. Со временем они испаряются сами по себе или

могут быть удалены при помощи дегазации в термокамере, так как не образуют инородных включений в изоляции [58].

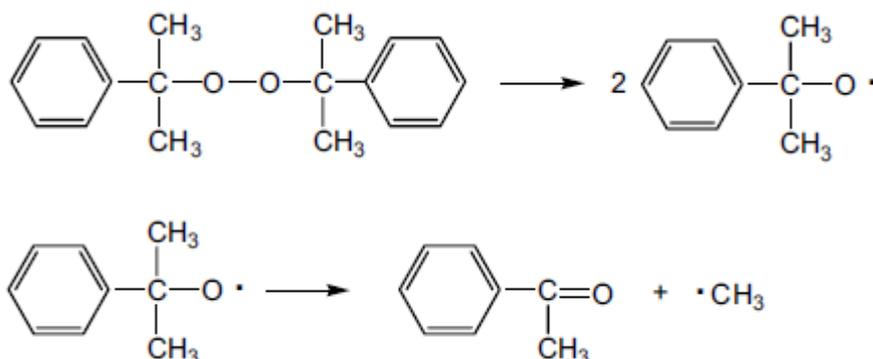
Таким образом, метод сшивания ПЭ перекисями имеет несколько существенных недостатков:

- 1) Обязательный контроль температурных условий процессов смешения компонентов, так как постоянно существует опасность преждевременного структурирования.
- 2) Повышенная опасность процесса, так как выделяются токсичные продукты.
- 3) Применяется громоздкое оборудование, требующее больших производственных площадей и значительных энергетических затрат, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на качество и себестоимость готовой продукции.

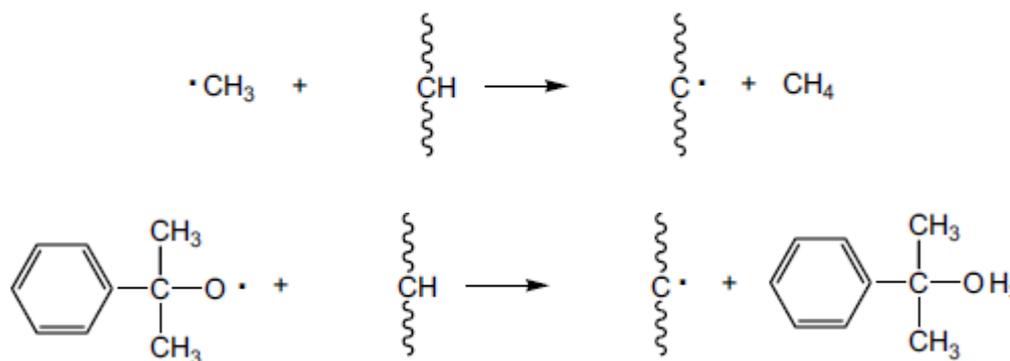
1.2.3 Силанольное отверждение ПЭ

Процесс отверждения ПЭ кремнийорганическими соединениями происходит в две стадии [57, 59-63]:

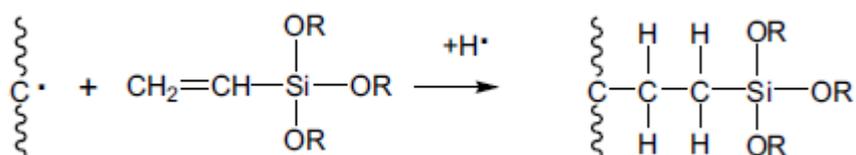
На первой стадии происходит разложение органической перекиси (наиболее распространенной является ПДК) с образованием двух видов свободных радикалов:



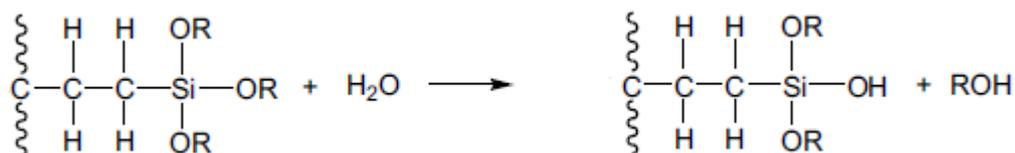
Данные свободные радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с макромолекулами ПЭ:



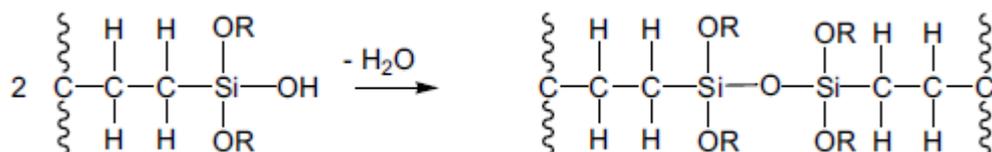
Далее происходит прививка различных кремнийорганических соединений к макромолекуле полиэтилена. Реакция протекает с достаточной скоростью при температуре 180-220°C [22].



На второй стадии происходит процесс гидролиза силоксановых звеньев под действием влаги:



Образовавшиеся силановые группы конденсируются с образованием пространственных связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Процесс образования пространственных связей происходит уже при комнатной температуре, однако для увеличения скорости реакции его проводят при повышенной температуре (80-90°C) и в присутствии катализатора [22, 57]:



В качестве прививаемых кремнийорганических соединений наиболее широко используются: винилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтрихлорсилан, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан. Самым широко применяемым является винилтриметоксисилан [57].

В настоящее время существует два хорошо распространенных промышленных метода силанольной сшивки ПЭ [57, 64]:

- 1) Одноэтапный процесс Моносил (Monosil)
- 2) Двухэтапный процесс Сиоплас (Sioplas)

В данных промышленных способах присутствует существенная разница в процессах исполнения технологий, однако для них характерен одинаковый механизм реакции, представленный ранее.

Одноэтапный процесс Monosil был разработан компанией BICC Limited совместно с Establishments Maillefer SA в 1974 году [22, 64]. При использовании этого метода полиэтилен, пероксид, силан и другие добавки вводятся в течение одного непрерывного экструзионного этапа. В рамках такого одноэтапного процесса достигается прививка сополимера, сшивание композиции и непрерывно формируется изделие, такое как кабели или трубы (рис. 1.6).

Для осуществления данной технологии Establishments Maillefer SA разработали экструдер с увеличенной геометрией винта (соотношение L:D увеличено с 24 до 30) [65].



Рис. 1.6. Схематический ход технологии Моносил [22].

Несмотря на свою экономическую эффективность, технологический процесс Моносил имеет следующие недостатки [22, 57]:

- Отсутствует разделение между стадиями модификации полиолефина кремнийорганическими соединениями и отверждением.
- Строгий контроль дозаций компонентов и технологических условий процесса.
- Сложность в аппаратном оформлении, необходимость в специфическом оборудовании (специальные экструдеры с увеличенной геометрией винта).

Двухстадийная технология Sioplas, разработанная компанией Midland Silicones в 1968 году [22, 66] представляет собой процесс, в котором разделены стадии модификации полиолефина кремнийорганическими соединениями и стадии переработки композиции с введением катализатора гидролиза (Рис. 1.7).



Рис. 1.7. Схематический ход технологии Sioplas [22].

При использовании этого двухэтапного метода силиановая смесь (содержащая какой-либо пероксид, но без катализатора конденсации) расплавляется вместе с полиэтиленом в, как правило, одновинтовом экструдере. Для разложения пероксида температура должна быть достаточно высокой, а время - достаточно продолжительным для завершения процесса привитой полимеризации. Полученный материал гранулируется, высушивается и хранится в сухом прохладном месте сроком до 6 месяцев. Также готовится маточная смесь катализатора, она состоит из ПЭ, катализатора конденсации и антиоксидантов [57].

Маточная смесь и привитой сополимер соединяются непосредственно перед подачей в экструдер в соотношении 5:95 масс. ч. соответственно [22]. После формования, готовую продукцию отверждают в ваннах с горячей водой

или воздействуют на них сухим паром при помощи автоклавов низкого давления [57].

Несмотря на то, что технологический процесс Sioplas обладает рядом преимуществ как в сравнении с одностадийным процессом Monosil, так и с другими технологиями сшивания, опасность возникновения и развития такого эффекта как “водные триинги” накладывает серьезные ограничения на тип продукции, который можно получить таким способом. Это обусловлено тем, что для протекания процесса сшивки необходимо присутствие воды (паровая среда или горячая вода с температурой более 90°C). По этой причине в мировой практике силанольносшиваемые композиции полиэтилена находят наибольшее применение для производства кабелей и проводов низкого напряжения – менее 6 кВ (например, проводов марки СИП). Использование силанольного сшивания для кабелей среднего и высокого напряжения является опасным, так как не обеспечивает требуемый срок службы из-за остающейся в дефектах изоляции влаги и последующего образования водных триингов [66-70].

Ограничения по применению силанольной технологии для кабельных изделий на напряжение выше 6кВ отражены в соответствующих европейских стандартах [71,72].

1.3 Свойства полиэтилена, отвержденного различными способами

Сетчатая структура, образующаяся в ПЭ в процессе сшивки, оказывает существенное влияние на различные свойства получаемого материала [25, 54, 57, 73-75]. В отличие от несшитых композиций, СПЭ, помимо повышенных прочностных свойств, обладает такими ценными качествами как: теплостойкость, термообратимость, стойкость к растрескиванию и к воздействию агрессивных сред.

Пространственная структура, образованная в процессе сшивки СПЭ, обуславливает остаточную прочность и способствует сохранению формы материала при эксплуатации выше температур плавления, что является крайне важным свойством для эксплуатации кабельных изделий с изоляцией из сшитого полиэтилена [41,57].

Было установлено, что с увеличением степени отверждения ПЭ, происходит снижение таких параметров как теплопроводность и теплоемкость [76]. Снижение теплопроводности, по-видимому, вызвано дополнительным рассеиванием и затуханием фононов на поперечных связях между макроцепями ПЭ. Так же при сшивании макроцепей уменьшается число внутренних степеней свободы, что, в свою очередь, вызывает снижение удельной теплоемкости по мере облучения ПЭ [57].

Растяжение радиационно-сшитого полиэтилена при температуре выше температуры плавления с последующим охлаждением в растянутом состоянии позволяет получить материал, который при нагревании обладает способностью к усадке практически до первоначальных размеров [57]. Это явление, называемое “Эффект памяти”, было открыто Чарлзби и исследовано во многих работах [77-81].

ПЭ, а так же другие сшивающиеся полиолефины, отвержденные различными способами, обладают так же высокой стойкостью к действиям углеводородных растворителей [24, 25, 57]. При выдержке в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде разрушающее напряжение и относительная деформация не отвержденного ПЭ снижаются на 40%, в то время как для сшитой композиции разрушающее напряжение снижается лишь на 6-10 %, а относительная деформация уменьшается на 8-10 % [57].

Метод сшивания ПЭ оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах полиэтилена и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств [74]. Отличительной особенностью каждого способа отверждения являются их температурные условия проведения. У радиационного способа сшивки проводится при нормальных условиях, в то время как у силанольного при 90°C, а у пероксидного в расплаве полимера. Известно, что процесс образования пространственных поперечных связей происходит преимущественно в аморфных областях полимера, поэтому при пероксидном отверждении в расплаве вероятность рекомбинации двух макрорадикалов с образованием межмолекулярной связи во всем объеме сшивающегося полимера практически одинакова. Статистическое распределение межмолекулярных связей по всей длине полимерной цепи при перекисном сшивании способствует снижению доли кристаллической части в ПЭ после отверждения. [25, 57]. Снижение степени кристалличности приводит к закономерному снижению плотности вещества. Наиболее интенсивно это явление происходит при отверждении полиэтилена низкого давления.

При перекисном сшивании наблюдается так же уменьшение размеров образующихся сферолитов и увеличение степени их дефектности ввиду того, что густота образующейся пространственной сетки начинает дезориентировать аморфную и кристаллическую фазы [57]. В свою очередь снижение степени кристалличности и уменьшение размеров самих кристаллитов приводит к

сдвигу интервала плавления сшитого ПЭ в область более низких температур, увеличению прозрачности и газопроницаемости, понижению твердости и жесткости. Напрямую на процесс кристаллизации сшитого ПЭ оказывает влияние концентрация сшивающего агента. При концентрации сшивающего агента менее 1% происходит рост значений удельной теплоты ($\Delta H_{\text{пл.}}$) и максимальной температуры плавления $T_{\text{пл.макс.}}$, что свидетельствует о совершенствовании надмолекулярной структуры полимера. При более высоких значениях отверждающего агента происходит рост густоты пространственной сетки, дезориентирующей аморфную и кристаллическую фазы. Об этом свидетельствует снижение таких параметров как $\Delta H_{\text{пл.}}$ и $T_{\text{пл.макс.}}$. Удельная теплота плавления снижается от 206,2 Дж/г до 176,6 Дж/г, а максимальная температура плавления от 129,6°С до 123,9°С [57].

По данным ДСК и электронно-микроскопических исследований нарушение морфологии и ярко выраженный переход от сферолитной структуры к мелкокристаллической наблюдается при содержании перекиси в отверждаемой системе более 2 масс. % [38, 57].

У ПЭ сшитого при помощи кремнийорганических соединений удельная теплота и максимальная температура плавления кристаллитов практически не изменяется и лежит в области 163 Дж/г и 126°С соответственно. Это свидетельствует о том, что пространственная сетка, образующаяся при пероксидной сшивке, в отличие от силанольной и радиационной, оказывает существенное влияние на кристаллизационные процессы в ПЭ.

Количественной характеристикой процесса отверждения ПЭ является его степень сшивки. Для характеристики степени сшивки ПЭ используются такие параметры как: массовая доля нерастворенного вещества (показатель гель-фракции, g) и число отрезков цепей между узлами сетки в единице объема (N_c). С увеличением степени сшивки ПЭ происходит закономерный рост как показателя гель-фракции, так и числа отрезков цепей между узлами сетки в единице объема. В диссертационной работе Хань Боачжуна [38] показано, что

при одинаковых значениях g величина N_c для силанольно-сшитого ПЭ выше, чем для ПЭ, сшитого перекисью. По утверждению автора это вызвано тем, что в технологии силановой сшивки макромолекулы ПЭ участвуют в реакциях и образуют сетчатое строение легче, чем в технологии пероксидной сшивки. Поэтому технология силановой сшивки позволяет получить большую плотность пространственной сетки и в достаточной на практике степени повысить способность материала противостоять деформации при нагреве.

Помимо этого автором отмечается то, что оценка степени сшивки ПЭ по величине гель-фракции не является достаточно полной [38]. В диссертационной работе Киккеля В.А. [57] так же говорится о том, что величина гель-фракции дает лишь общее представление о характере сшивания. Несмотря на определенные отклонения в числовых значениях N_c по сравнению с данными работы [38] отмечается, что большая плотность сетки наблюдается у силанольно-сшитых образцов, примерно на 30% выше, чем у перекисно-сшитых, несмотря на самые низкие значения гель-фракции. Так же было показано, что более редкая структурная сетка, с большими расстояниями между узлами зацепления, формируется при радиационном сшивании [74].

Таким образом, по результатам ранее выполненных работ в области изучения и сопоставления эксплуатационных свойств СПЭ, полученного различными способами, можно сделать заключение о преимуществе силанольного способа отверждения. Но технология производства кабельной продукции и нормы европейского законодательства в области контроля качества кабельно-проводниковых изделий накладывает существенные ограничения на кремнийорганический способ получения изоляции из СПЭ, такие как:

- 1) Наличие такого явления как “водные триинги”, существенно ухудшающего изоляционные свойства полимерного материала.

- 2) Невозможность проведения равномерного отверждения для средне и крупногабаритных кабельных изделий (номинальное напряжение от 200кВ и выше).
- 3) Ограничение в Европейских нормативных документах о применимости силанольного способа отверждения для изоляции кабельно-проводниковых изделий из СПЭ (возможно применение только для малогабаритных изделий) [71, 72]

В соответствии с данными ограничениями наиболее приемлемым остается пероксидный способ отверждения ПЭ. Для получения материала, по своим свойствам не уступающего изоляции, отвержденной кремнийорганическими соединениями, и оптимизации технологического процесса сшивки, возможно использование специальных соединений, являющихся катализаторами процесса отверждения. Данные вещества в Европейской научной литературе носят название “со-агенты сшивки”.

1.4 Повышение эффективности процессов отверждения ПЭ

Несмотря на различное аппаратное оформление, наиболее энергоемкой и продолжительной по времени стадией производства кабельных изделий является процесс отверждения полимерной изоляции. При радиационно-химическом способе степень сшивки и, как следствие, качество готовой продукции, определяется величиной дозы облучения и временем нахождения кабельного изделия в зоне облучения. Наибольшие энергозатраты при перекисном сшивании возникают при выдерживании отверждаемой изоляции в паротрубных вулканизаторах в течение большого количества времени при высокой температуре. Длительное по времени отверждение в водяных банях необходимо кабельной изоляции, получаемой силанольным способом. [41, 57, 82]

Точное соблюдение всех технологических условий при отверждении изоляции напрямую влияет на качество готовой кабельной продукции. Исходя из этого, крайне необходимым для любого производителя кабельных изделий является поиск решений по снижению энергозатрат и, как следствие, себестоимости своей продукции без потерь в качестве.

Для осуществления этих решений применяются ускорители сшивки, подбираемые в соответствии с требованиями к процессу отверждения. Данные добавки должны удовлетворять следующим общим требованиям [24]:

- Хорошая совместимость с полимером.
- Высокая реакционная способность к образованию стойких поперечных связей.
- Не должен ухудшать свойства полимерного материала.
- Отсутствие негативного воздействия на остальные добавки и их свойства.

1.4.1 Ускорение радиационного способа отверждения ПЭ

Применение высоких доз облучения при радиационной сшивке может привести к возникновению нежелательных эффектов в отверждаемом полиолефине, таких как [83]:

1. Снижение физико-механических свойств, из-за деструкции макроцепей полимера под действием высоких до облучения.
2. Вспенивание композиции из-за выделения водорода в больших дозах.
3. Радиолиз прочих добавок в композиции, с последующим снижением их активности.
4. Снижение диэлектрических свойств, вследствие образования локальных электроотрицательных областей из-за накопления электронов (Эффект Рихтенберга).

Снижение необходимой дозы облучения может быть достигнуто путем введения в рецептуру отверждаемой композиции различных ускорителей сшивки, которые оказывают сенсibiliзирующий эффект при электронном облучении. Сенсibiliзаторы либо участвуют в процессе сшивания, либо являются переносчиками энергии к сшиваемым макромолекулам, акцептором протонов, непосредственно не участвуя в образовании сетки [24].

Существует 3 вида сенсibiliзирующего воздействия при радиационном отверждении полимерного материала: химическое, структурное и структурно-химическое [41].

Химическая сенсibiliзация осуществляется путем введения в отверждаемую систему радиационно-чувствительных групп, на которых локализуется энергия ионизирующего излучения, с раскрытием которой происходит образование поперечных связей. Такие группы могут принадлежать сенсibiliзатору, вводимому в полимерную систему (внешняя сенсibiliзация), или же могут быть привиты непосредственно в полимерную цепь (внутренняя сенсibiliзация). [84]

Наличие ненасыщенности у сенсibiliзаторов так же способствует увеличению степени сшивки ПЭ [85]. Сополимер этилена с бутадиеном (массовая доля бутадиена не более 5%) обладает большей реакционной способностью к сшиванию по сравнению с ПЭ [86]. Так же большой склонностью к сшиванию обладают сополимеры этилена с виниловыми мономерами, содержащими кетогруппу. Наличие небольшого содержания кетогрупп (не более 3%) при внутренней сенсibiliзации способствует существенному увеличению степени сшивки [87].

Для внешней сенсibiliзации применяются различные монофункциональные и полифункциональные мономеры. Введение небольшого количества акриловой или метакриловой кислоты существенно увеличивает степень сшивания ПЭ как низкой, так и высокой плотности [88].

Под действием облучения происходит раскрытие двойных связей с последующим присоединением к макроцепям ПЭ, образуя поперечные связи.

Так же сенсбилизация возможна при добавлении в ПЭ небольшого количества (0.01 – 10%) различных галогенсодержащих сополимеров, таких как: хлортрифторэтилен, гексафторпропилен, тетрафторэтилен, перфторциклобутен [89]. При облучении ПЭ в атмосфере бутадиена-1,3 или ацетилена пространственная сетка образуется при очень низких дозах облучения (0,66 Мрад.) В случае применения моноклористой серы в паровой фазе наблюдается практически полное сшивание ПЭ (степень сшивки 98-99%) при дозе облучения 0,1 Мрад. [90].

Широко известно сенсбилизующее воздействие сополимера этилена и винилацетата [91-94].

Самая большая группа сенсбилизаторов – это полифункциональные мономеры (ПФМ). Степень функциональности определяется количеством ненасыщенных групп, способных к раскрытию, взаимодействию с макрорадикалами и пространственной полимеризации под действием облучения. Степень сшивки в присутствии ПФМ увеличивается вследствие образования большего количества поперечных связей и пространственных сеток, сформированных полимером и заполимеризованным ПФМ [41].

К ПФМ относятся триаллилцианурат, аллилметакрилат, мономеры, имеющие полифункциональный радикал, например, сложные эфиры метакриловой и циануровой кислот, непредельные кислоты – акриловая и метакриловая [92, 95]. Так же в качестве сенсбилизующих ПФМ рекомендованы дипропаргилсукцинат, триметилпропантриакрилат (ТМПТА), триметилпропантриметакрилат (ТМП), пентаэритриттриакрилат. При использовании ТМП, например, выход сшивания по сравнению с обработкой чистого ПЭ, возрастает более чем в 5 раз [24].

Высокая сенсibilизирующая способность ТМП связана с наличием трех концевых функциональных групп. После прививки молекулы ТМП к цепи ПЭ, благодаря двум оставшимся функциональным группам возможна полимеризация с другими молекулами ТМП, либо образование узла пространственной сетки между тремя макромолекулами ПЭ (рис. 1.8) [96].

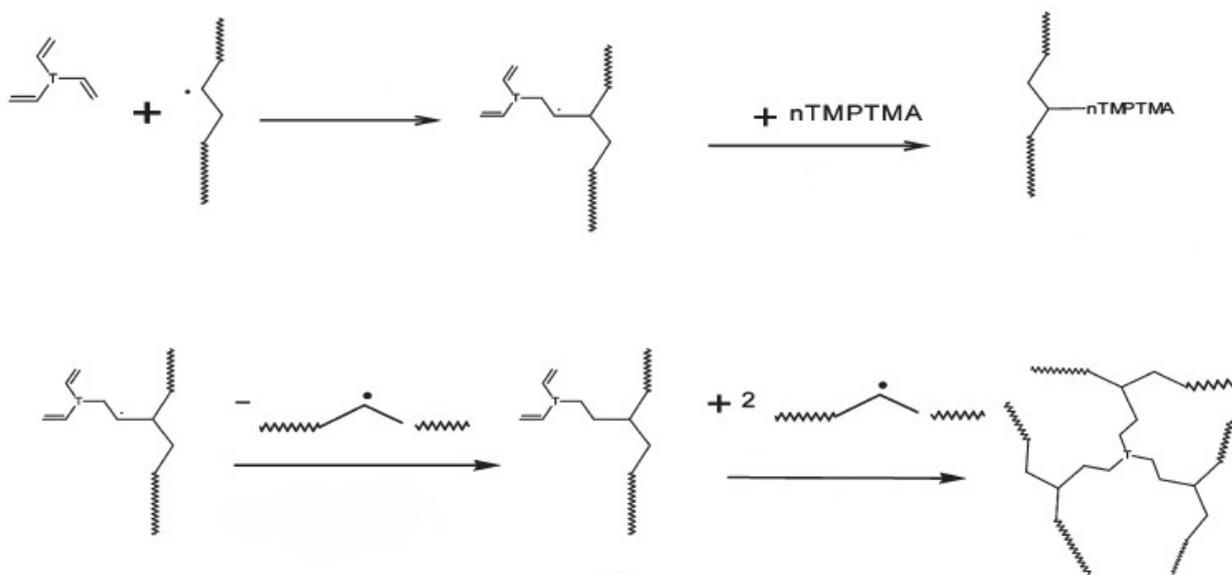


Рис. 1.8. Взаимодействие ТМП с макромолекулами ПЭ.

В работе [97] показана возможность радиационного отверждения вторичного полиэтилена при низких дозах облучения (до 50 кГр) с сенсibilизаторами ТМП и ТМПТА (до 10% масс. ч.)

Повысить степень сшивки ПЭ так же возможно путем использования одновременно простых и сложных аллиловых эфиров с органическими перекисями, такими как: перекись дикумила, перекись дибутила. Так же хорошими сенсibilизирующими свойствами обладает смесь триаллилизотиоцианурата и 1,2-полибутадиена [98].

Значительно ускоряют отверждение ПЭ различные соли стеариновой кислоты – кальциевая, магниевая, натриевая или диимиды малеиновой кислоты, например, этилендималеимид и м-фенилендималеимид (м-ФДМИ). Так радиационно-химический выход сшивания для ПЭ при добавке 5% м-ФДМИ

увеличивается с 1,8 до 7,2 [24]. При использовании дималеимидов в процессе отверждения происходит окисление ПЭ с образованием узлов химической сетки при помощи таких связей как С-О-С, С-С, С-О-О-С путем встраивания в макромолекулярную цепь молекул сшивающего агента [41, 99, 100].

Совместное применение диимидов малеиновой кислоты с солями стеариновой кислоты способствует повышенной чувствительности ПЭ к радиационно-химическому сшиванию. В патенте [101] в качестве диимида малеиновой кислоты используется метафенилендималеимид, а в качестве солей стеариновой кислоты – стеараты натрия, магния и кальция [41]. С такими компонентами степень сшивки ПЭ достигается при гораздо меньших дозах облучения и, как следствие, повышается производительность процесса отверждения.

Известно, что радиационно-химическое сшивание происходит в аморфных областях полиолефинов, где полимерные цепи обладают большой подвижностью. Поэтому, используя сенсibilизаторы, оказывающие воздействие на надмолекулярную структуру (структурная сенсibilизация) можно достигнуть большей эффективности отверждения [25].

Структурная сенсibilизация может быть осуществлена двумя способами: сополимеризация основного мономера с сомономером, оказывающим аморфизирующее действие (внутренняя структурная сенсibilизация); введением в полимер структурообразователей, приводящих к изменению надмолекулярной структуры (внешняя структурная сенсibilизация) [41].

Наиболее известной внутренней структурной сенсibilизацией ПЭ является сополимеризация этилена с винилацетатом [91, 94]. В случае внешней структурной сенсibilизации эффективность отверждения увеличивается при введении в ПЭ диоксида титана, сажи и аэросила [35,102].

Благодаря аморфизации полимера вводимыми добавками структурная сенсбилизация может быть неотъемлемой частью внутренней и внешней химической сенсбилизации. В таком случае, по-видимому, следует говорить о структурно-химической сенсбилизации. Она может быть осуществлена, когда в полиолефин добавляют несколько сенсбилизаторов. Например, в системе ПЭ, сополимер этилена с акрилонитрилом (1-10мас.ч.) и дипропаргилмалеинат (0,01-5мас.ч.) [103].

Таким образом, улучшение качества и скорости процесса радиационного сшивания ПЭ для производителей соответствующей продукции является наиважнейшей задачей, а грамотно подобранные сенсбилизаторы и их количественные пропорции являются наиболее эффективным решением таких задач.

1.4.2 Ускорение силанольного способа отверждения ПЭ

Процесс силанольного отверждения полиолефинов и, в частности, ПЭ происходит в две стадии [60-62, 105].

На первой стадии происходит прививка к ПЭ органосиланов с общей формулой $R_nSiX_{(4-n)}$, где:

R – радикалы с олефиновыми ненасыщенными связями.

X – легко гидролизуемые группы, такие как: водород, галоген или радикалы OR^* , где R^* - алкил, арил, циклоалкил, алкилциклоалкил, а так же радикал алкиламин и ариламин.

Вторая стадия заключается в пространственном модифицировании силаном полимера за счет образования силоксановых звеньев в процессе гидролиза под действие влаги [57].

Существенному повышению степени и скорости отверждения способствует применение смеси этоксисиликата и винил-три-(β -этоксиэтилокси)-силана [105]. Так же существенно ускоряют процесс отверждения различные карбоксильные кислоты [106].

Применение определенного количества (до 25 масс.ч.) сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) в смеси с ПЭ также способствует увеличению степени отверждения силанольно-сшитого полиэтилена [107, 108]. В работе [109] показано, что с увеличением содержания СЭВА в смеси с ПЭ происходит рост величины геля фракции из-за снижения степени кристалличности ПЭ и, как следствие, роста числа подвижных боковых цепей. Следовательно, увеличивается проникающая способность молекул воды для реакции поликонденсации. Так же наличие полярных групп в СЭВА облегчает проникновение кремнийорганических соединений в надмолекулярную структуру ПЭ с последующей прививкой к макромолекулам полиолефина. С другой стороны молекулы СЭВА имеют более реакционно-способный к взаимодействию с перекисными радикалами атом водорода, по сравнению с неполярными молекулами ПЭ, что так же способствует увеличению скорости и степени сшивки.

Ускорителями гидролитической поликонденсации могут служить различные минеральные и жирные кислоты, органические основания (этиламин, дибутиламин, пиперидин), эфиры ортотитановой кислоты, хелаты, карбоксилаты металлов, нафтенаты свинца и кобальта [57, 61].

Так как процесс силанольной сшивки состоит из двух стадий: стадии гидролиза и стадии конденсации, то именно поэтому наиболее эффективным катализатором может считаться тот, который оказывает достаточное ускоряющее воздействие на каждом этапе отверждения. В настоящее время для соответствующих целей применяются различные олово-органические катализаторы. Дибутилоловодиааллурат (ДБОДА) и диактилоловодиааллурат (ДАОДА) являются наиболее распространенными [110].

Данные олово содержащие ускорители (ДБОДА и ДАОДА) имеют хорошую совместимость с полиэтиленом благодаря большим углеродным концевым цепям лауриновой кислоты. Одновременно с этим полярные карбоксильные группы, связанные с атомом олова способствуют координации, как молекул винил-3-метоксисилана, так и молекул воды. В неориентированном состоянии молекула ДБОДА находится в тетраэдрической координационной форме с атомом олова в центре. Предполагается, что при взаимодействии с лигандами силана и воды молекула ДБОДА переходит в октаэдрическую форму (рис. 1.9) [110].

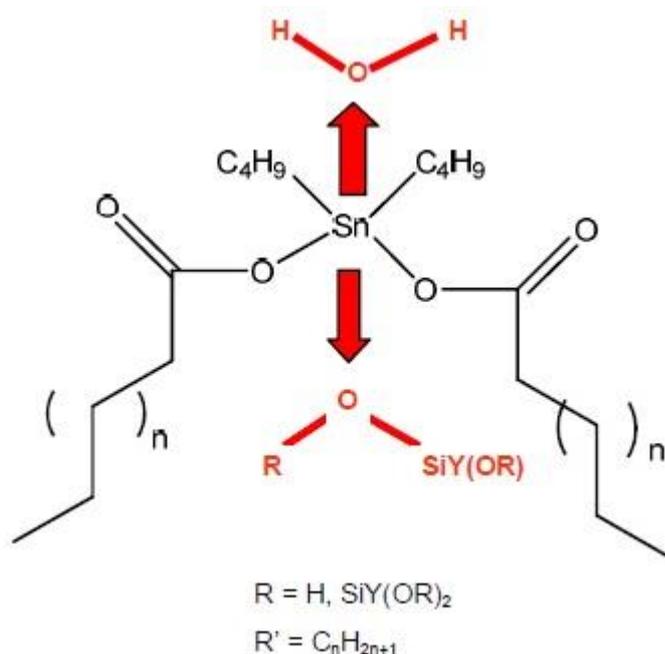


Рис. 1.9. Предполагаемое переходное состояние для ДБОДА при гидролитическом катализе.

Благодаря такой конформационной форме обе реакции (гидролиз и конденсация) катализируются через карбоксильные группы, связанные с атомом олова. Ускорение обеих реакций осуществляется благодаря обмену лигандами, как в случае с реакцией гидролиза, так и при реакции конденсации (рис. 1.10) [110].

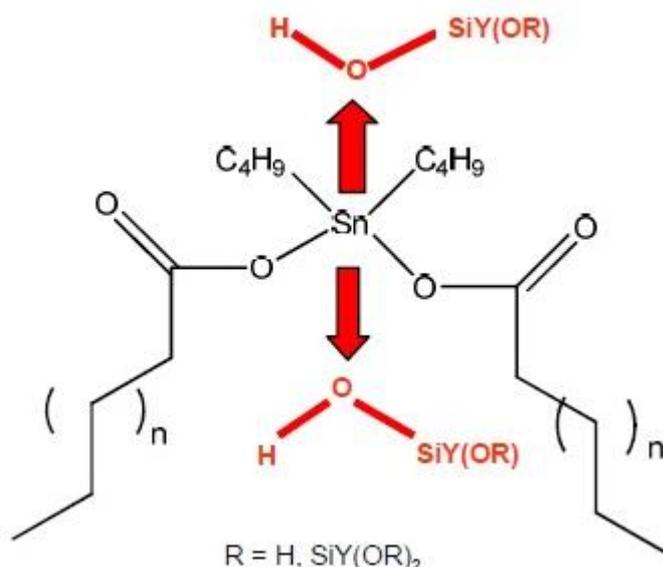


Рис. 1.10. Предполагаемое переходное состояние для ДБОДА при катализе реакции поликонденсации.

Несмотря на то, что оловоорганические катализаторы являются крайне токсичными веществами, а так же наличие производных олова в кабельной изоляции может снижать диэлектрические характеристики, ДБОДА и ДАОДА являются на данный момент самыми эффективными и как следствие, самыми распространенными ускорителями силанольной сшивки.

В данной статье [110] путем исследования модельных систем отверждения с различными ускорителями было показано, что существует возможность применения альтернативных отверждающих агентов, являющихся менее токсичными по сравнению с олово содержащими катализаторами, хоть и уступающих им по ускоряющей способности.

1.4.3 Ускорение пероксидного способа отверждения ПЭ

Механизм сшивки ПЭ органическими перекисями состоит из следующих стадий [25, 111-113]:

1. Гомолитический распад органической перекиси с образованием двух перекисных радикалов.
2. Взаимодействие перекисных радикалов с молекулами ПЭ с образованием полимерных радикалов.
3. Взаимодействие пар полимерных радикалов с образованием поперечных С-С связей между макромолекулами ПЭ.

Степень сшивки полимерной изоляции определяется временем нахождения кабельного изделия в паротрубном вулканизате и, непосредственно, температурой отверждения. Именно эта стадия производства является самой энергозатратной, а ввиду необходимости длительного времени пребывания изделия в отверждающих конструкциях, длина паротрубных вулканизатов может достигать 80-120 метров лишь на одной кабельной линии.

Существенное ускорение процесса отверждения может быть достигнуто путем введения различных ускоряющих агентов, так называемых со-агентов сшивки [82, 114-116]. Применение со-агентов способствует образованию пространственной химической сетки благодаря наличию высокореакционных функциональных групп. Эти группы, в свою очередь, способствуют улучшению реакционной способности между макрорадикалами и снижают вероятность протекания побочных реакций. А так же сами со-агенты могут становиться узлами пространственной химической сетки [117].

Со-агенты сшивки по характеру воздействия на процесс отверждения делятся на две группы [50, 114, 117-119]. Со-агенты первого рода увеличивают как скорость отверждения, так и степень сшивки полиолефина. Они, в свою

очередь, являются полярными мономерами с концевыми функциональными группами, способными к полимеризации между собой или прививке макромолекуле полиолефина. Наиболее распространенными в применении являются следующие полифункциональные мономеры [113, 120-122] (Рис. 1.11-1.13):

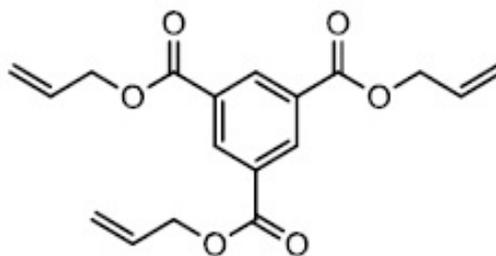


Рис 1.11. Триаллил Бензил 1,3,5 Трикарбоксилат.

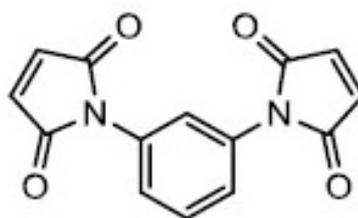


Рис 1.12. N, N' -мета- фенилендималеимид.

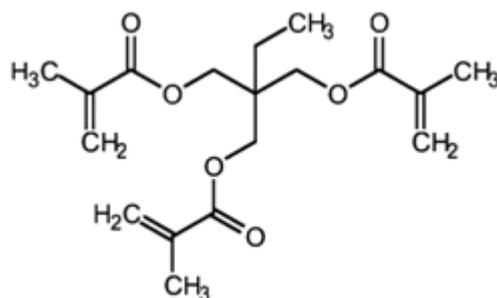
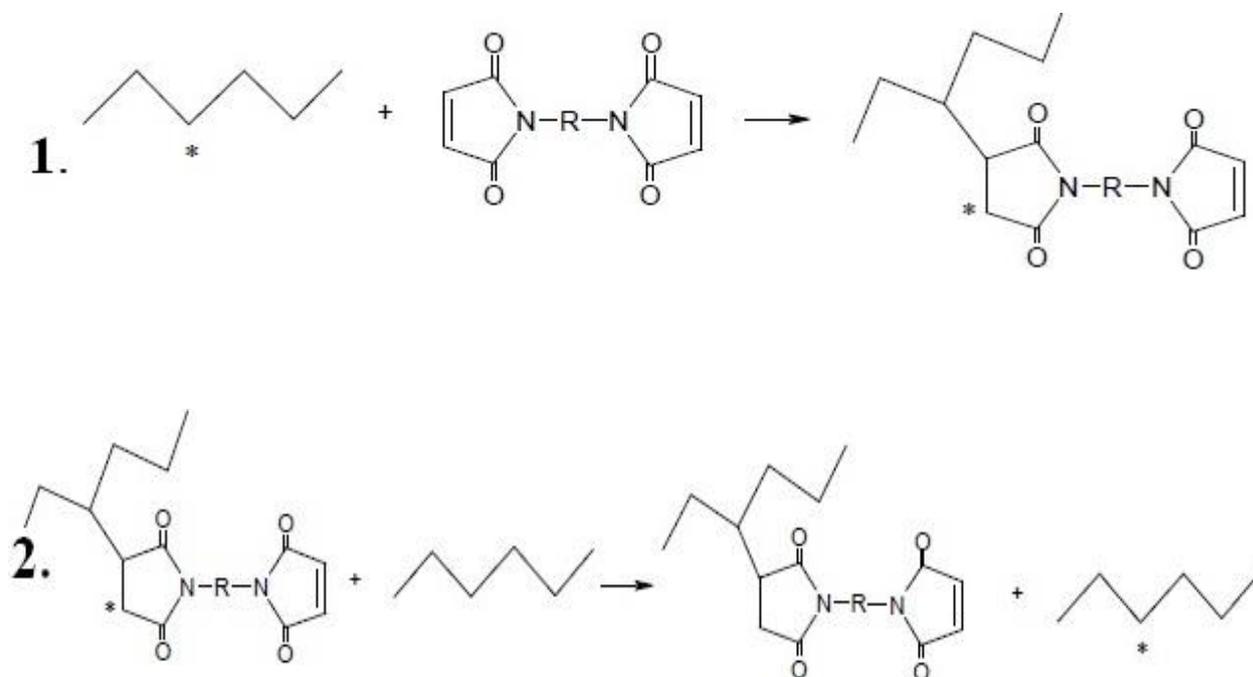


Рис 1.13. Триметил-ол-пропан триметакрилат.

Наличие ненасыщенности в функциональных группах сенсбилизаторов сшивки способствует образованию дополнительных пространственных узлов сетки между фрагментами макроцепей полимера и сенсбилизатора. В зависимости от типа функциональности, одна молекула сенсбилизатора может образовывать несколько поперечных связей с несколькими фрагментами макромолекулы полимера [123].

В работе [124] представлен механизм взаимодействия со-агента первого рода N, N'-мета- фенилендималеимида. Сразу после образования макрорадикала цепи с ним реагирует со-агент, не давая возможности произойти реакции деструкции (1). После этого происходит миграция радикала, с последующим образованием еще одного макрорадикала цепи (2). Затем с другой стороны малеимидного со-агента происходит присоединение макрорадикала цепи и происходит образование поперечной связи между двумя макромолекулами ПЭ (3) (рис. 1.14) [82].



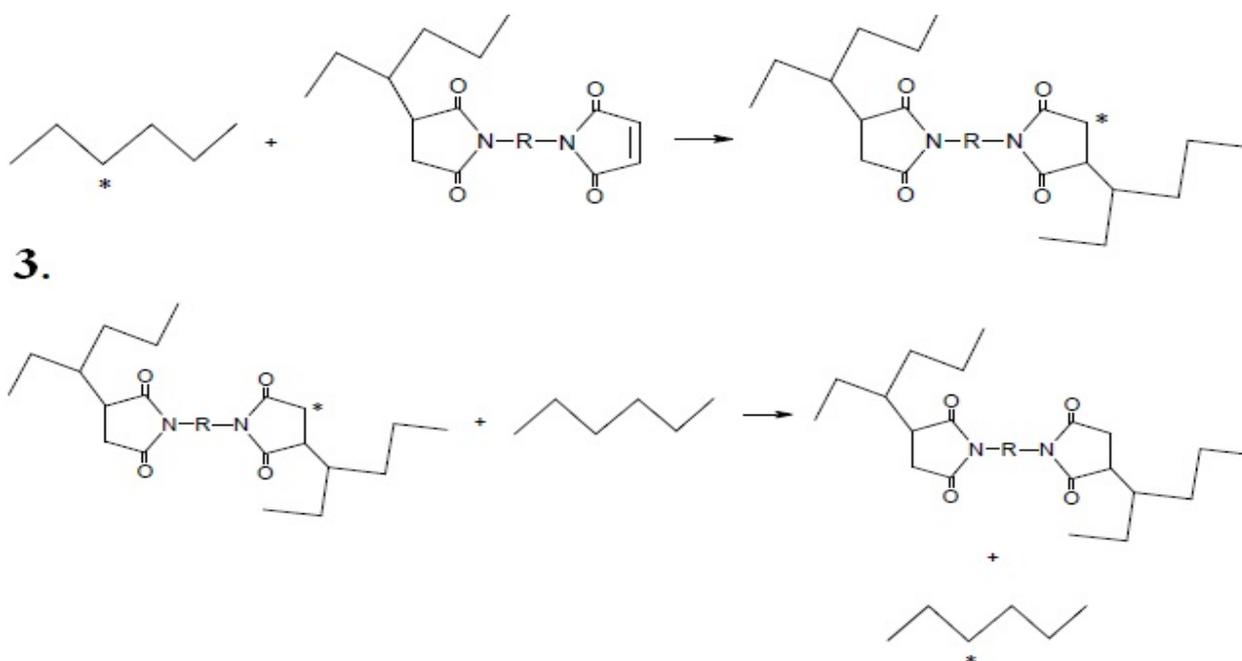


Рис. 1.14. Механизм реакции взаимодействия со-агента 1 рода N, N' -метакрилендималеимида.

Со-агенты второго рода влияют лишь на увеличение степени сшивки полиолефинов, так как способны образовывать радикалы с меньшей кинетической активностью. Наиболее распространенными в применении являются следующие мономеры [113, 120-122] (Рис. 1.15-1.18):

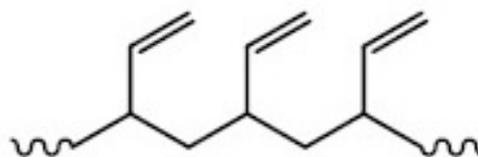


Рис 1.15. 1,2 полибутадиен.



Рис. 1.16. Дивинилбензол.

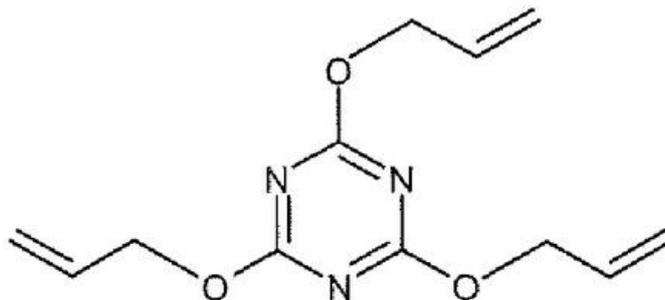


Рис. 1.17. Триаллилцианурат.

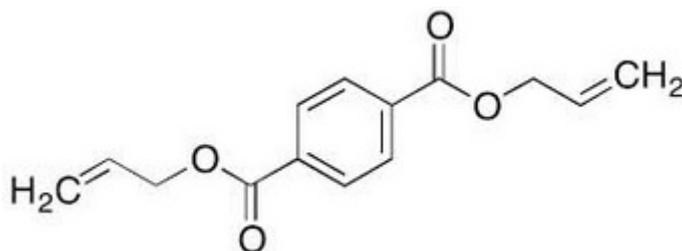


Рис. 1.18. Диаллилтерефталат.

В работе [125] приведен пример взаимодействия со-агента второго рода ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ схематическая формула) при отверждении полиолефина. Образование поперечных связей между макромолекулами полиолефина возможно двумя способами, но в любом случае между этими двумя макромолекулами будет одна или две молекулы со-агента (рис. 1.19) [82].

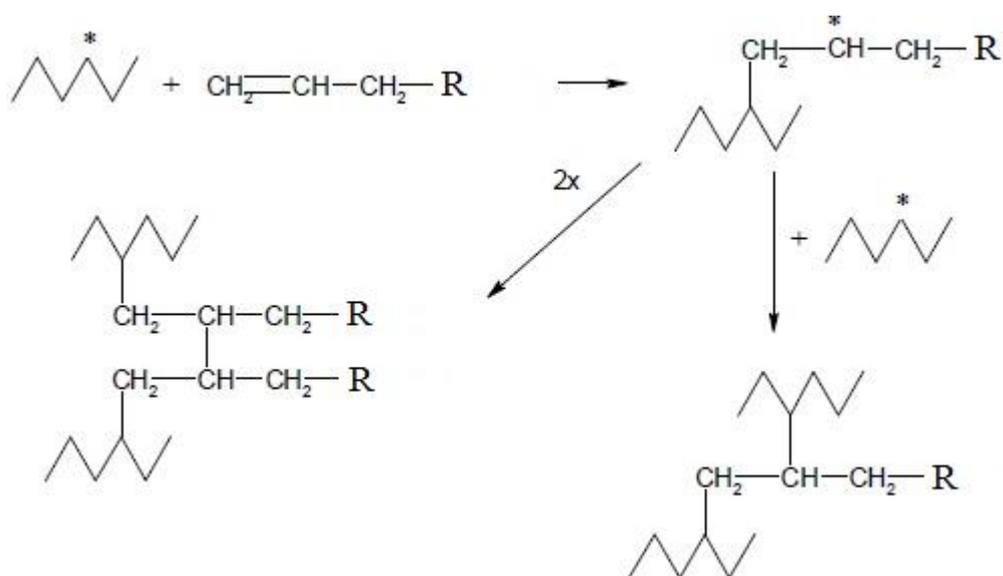


Рис. 1.19. Механизм реакции взаимодействия со-агента 1 рода.

Несмотря на то, что механизмы различных со-агентов первого и второго рода во время реакции отверждения до сих пор исследуются, было доказано, что молекулы данных со-агентов оказываются включенными в образующиеся пространственные химические сетки [126-128]. Т.е. образуются дополнительные поперечные связи между полимерными цепями, увеличивая эффективность сшивания. А так же благодаря высокой реакционной способности со-агентов к радикалам макромолекул полиолефинов сводятся к минимуму возможность протекания реакций разрыва макромолекулярных цепей или же реакций диспропорционирования.

Вследствие образования поперечных связей в процессе сшивки, молекулярная масса полиолефина увеличивается и так же возрастает вязкость композиции. На этом основываются измерения процесса отверждения по величине крутящего момента на реометре. В работах [82, 117, 129] приведены кинетические кривые отверждения полиолефина и перекиси дикумила (А) с участием со-агентов первого (В) и второго (С) рода (рис. 1.20).

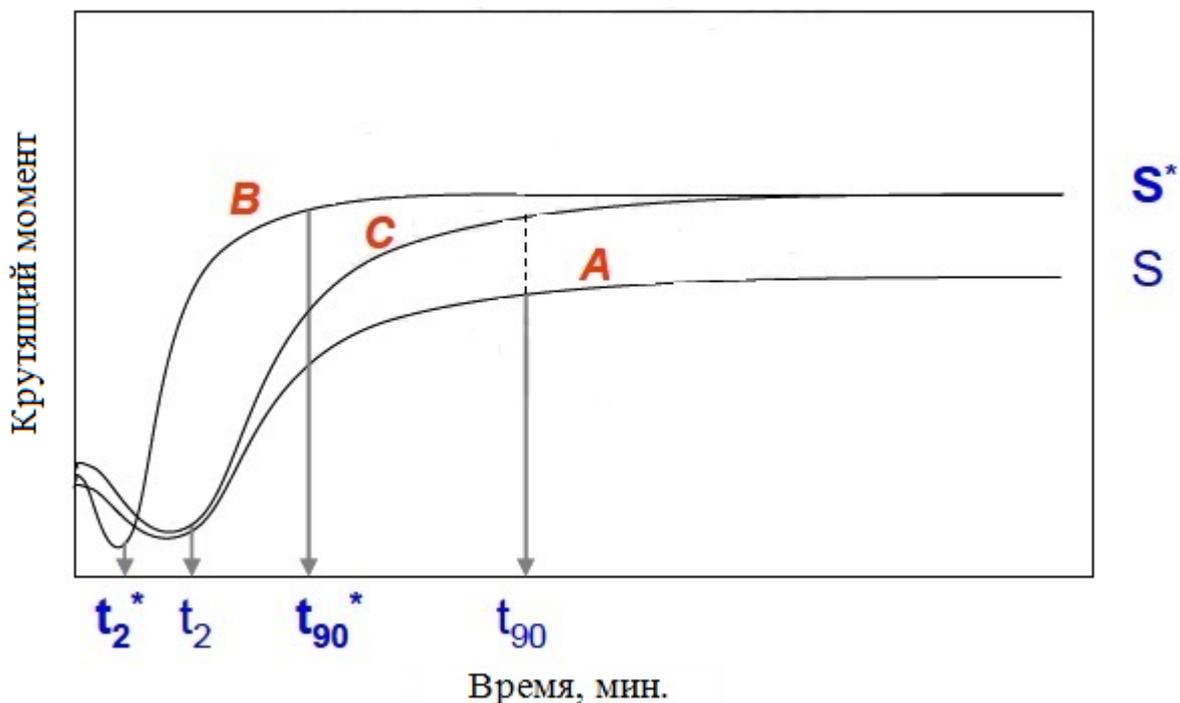


Рис. 1.20. Кинетика отверждения полиолефина без со-агентов (А), с со-агентом первого рода (В), с со-агентом второго рода (С).

Величины t_2 и t_2^* показывают время температурной обработки образца, при котором величина крутящего момента увеличится на 2 единицы по сравнению с его минимальным значением. Значения t_{90} и t_{90}^* - это оптимальное время термообработки, при котором величина крутящего момента составляет 90% от своего максимально достижимого значения S и S^* . Разница между t_2 и t_{90} , а так же между t_2^* и t_{90}^* - это эффективное время сшивки полиолефина. Наименьшим временем термообработки обладает система с со-агентами первого рода. Применение со-агентов второго рода позволяет получить такую же степень сшивки, что и у системы с со-агентами первого рода, но за более длительный промежуток времени.

Ввиду того, что все со-агенты первого рода являются полифункциональными полярными мономерами, они обладают низкой термодинамической совместимостью с неполярными полиолефинами, такими как ПЭ, по сравнению с со-агентами второго рода, обладающими хорошей совместимостью [41, 129-133]. Ограниченная совместимость со-агентов первого

рода приводит к экссудации ускорителя из полимерной композиции, что указывает на невозможности хранения и длительной транспортировки полимера до завода изготовителя, а так же нарушает нормы экологической безопасности.

Помимо экссудации, при ограниченной совместимости ПФМ и полимера, сенсibilизатор крайне плохо усредняется в полимерной матрице и, как следствие, при сшивке образуется значительно меньше пространственных химических связей, что в свою очередь негативно влияет на качество получаемой продукции. В работах [129-133] приводится описание системы, образовавшейся после отверждения ограниченно совместимых полиолефина и сенсibilизатора сшивки (рис. 1.21).

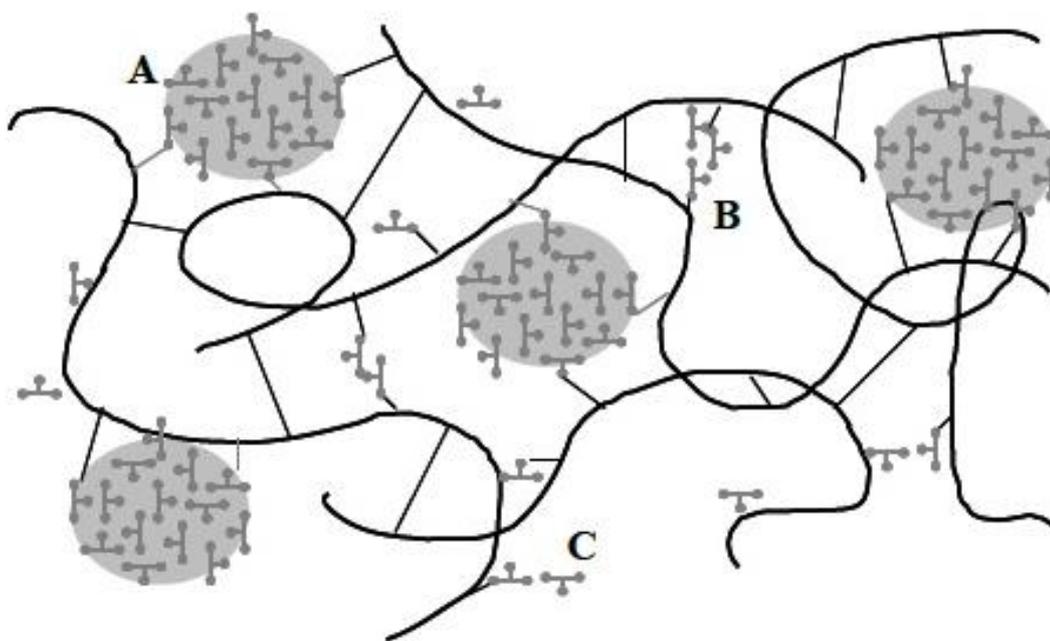


Рис. 1.21. Сетка, образованная при отверждении ограниченно совместимых полиолефина и сенсibilизатора сшивки.

Большинство молекул ПФМ образуют агломераты (А), которые вместо образования пространственной химической сетки с фрагментами макромолекул полимера, способны лишь к процессу полимеризации друг с другом. Лишь малая часть молекул ПФМ, вследствие статистической вероятности распределения, способна к образованию пространственной сетки (В) или к

образованию новых свободных концов цепи (С) [127]. Поэтому, наряду с высокими каталитическими свойствами полифункциональные со-агенты первого рода, обладают существенным недостатком в виде ограниченной совместимости с неполярными полиолефинами, такими как ПЭ. Это может привести к недостаточно эффективному процессу отверждения готовой продукции, и, как следствие, низким эксплуатационным свойствам. Следовательно, при использовании полифункциональных мономеров крайне важно решение проблемы их термодинамической совместимости с полимерной композицией.

2. Методическая часть

2.1 Объекты исследования

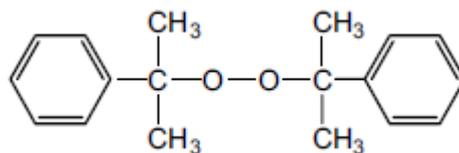
Объектами исследования являлись образцы кабельной изоляции, полученные от заводов-изготовителей кабельно-проводниковой продукции, а так же образцы, изготовленные в лабораторных условиях с использованием следующих марок: ПЭ 102-10К, ПЭ 107-02К, ПЭ 107-10К, ПЭ 10803-020, ПЭ 153-02К, ПЭ 178-10К. Основные свойства данных марок, в соответствии с ГОСТ 16336-77 и ГОСТ 16337-77, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Характеристики различных марок ПЭ.

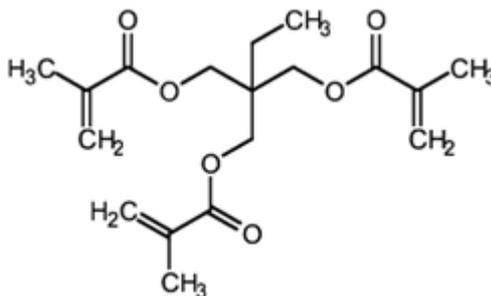
Наименование показателя	Марка ПЭ					
	102-10К	107-02К	107-10К	108	153-02К	178-10К
Плотность, г/см ³	0,92	0,92	0,92	0,918	0,918	0,917
ПТР, г/10 мин Т=190 ⁰ С. m=2,16кг.	0,24-0,36	1,7-2,3	1,7-2,3	1,7-2,3	0,21-0,39	1,05-1,95
Прочность при разрыве, МПа, не менее	14,7	12,2	12,2	12,5	13,7	11,7
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	550	550	550	600	600

В качестве сшивающего агента использовалась перекись дикумила (ПДК) производства Laport Catalysts & Initiators, химическая формула которого:



ПДК представляет собой белый кристаллический порошок (плотность 1,08 г/см³) с температурой разложения 132 °С. Энергия активации распада данной перекиси – 137,8 кДж/моль.

В качестве со-агента сшивки использовался полифункциональный мономер ТМПТМА (триметилпропан триметакрилат) производства фирмы BISOMER. ТМПТМА представляет собой бесцветную жидкость с молекулярной формулой:



Свойства ТМПТМА представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Характеристики ТМПТМА.

Наименование показателя	Значение
Физическая форма	Прозрачная жидкость
Плотность, г/см ³	1,06

Вязкость (Т = 25°С), Мпа·с	44
Температура кипения, °С	155
Теоретическая функциональность	3

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. Основные свойства данных сополимеров представлены в таблице 2.3, а общая химическая формула имеет следующий вид:

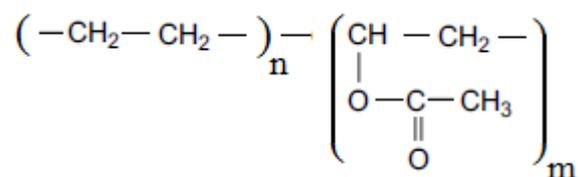


Таблица 2.3

Характеристики СЭВА.

Марка СЭВА	Плотность, г/см ³	ПТР,* г/10 мин	Массовая доля ВА, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %, не менее
11104-030	0,92±0,05	1-5	6	11,3	600
11306-075	0,93±0,05	5-10	12	9,8	600
11507-070	0,945±0,05	4-10	22	4,9	650
11607-040	0,942±0,03	3-5	19	5,9	650
11708-210	0,945±0,05	15-27	28	9,5	650
11808-340	0,95±0,05	28-40	28	9,8	600

* - для образцов марок 11104-030, 11306-075, 11607-040 ПТР оценивался при температуре 190°С, для остальных образцов ПТР определялся при температуре 120°С.

Так же в качестве модификатора использовался тройной сополимер этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом TSEV 2113 GB (Германия), основные свойства которого представлены в таблице 2.4, а общая молекулярная формула имеет следующий вид:

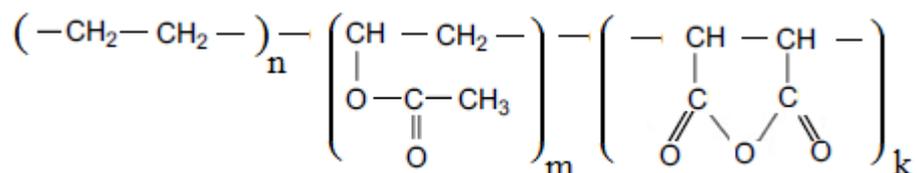


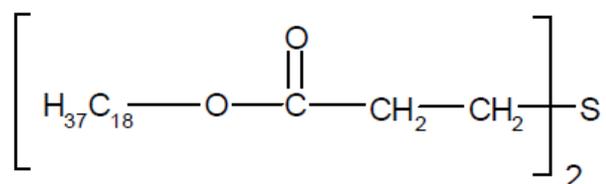
Таблица 2.4

Характеристики 2113.

Наименование показателя	Значение
ПТР, см ³ /10 мин (Т = 190°С, 5 кг)	12 – 20
Содержание винилацетата %, не более	28
Содержание малеинового ангидрида, %, не менее	0,8

Для термической стабилизации полимерных композиций были использованы следующие продукты: Irganox PS-802 и Irganox 1010.

Irganox PS-802 представляет собой диалкиловый эфир тиодипропионовой кислоты:

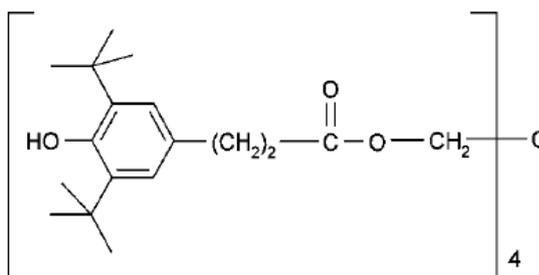


Свойства Irganox PS-802 представлены в таблице 2.5.

Характеристики Irganox PS-802

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Белые хлопья со слегка желтоватым оттенком
Температура плавления, °С	64 – 67
Температура вспышки, °С	257
Давление насыщенного пара (20°С), Па	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Насыпная плотность, г/л	400 – 450

Irganox 1010 (пентаэритрит тетраокси (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат)) - пространственно затрудненный фенольный антиоксидант.



Свойства Irganox 1010 представлены в таблице 2.6.

Характеристики Irganox 1010

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Белый сыпучий порошок
Температура плавления, °С	110 – 125
Температура вспышки, °С	297
Давление насыщенного пара (20°С), Па	$7 \cdot 10^{-10}$
Плотность (20°С), г/мл	1,15
Насыпная плотность, г/л	530 – 630

2.2 Методы исследования

2.2.1 Приготовление композиций и изготовление образцов

Полимерные композиции получали путем смешения компонентов в лопадном смесителе типа Бенбери при температуре 135-140°С в течение 25 минут. ПДК вводилось за 5-7 минут до окончания смешения. Отверждение композиций проводилось в условиях прессования при температуре 150 или 180°С. Из полученных отвержденных пластин фигурным ножом вырубались образцы для испытаний.

Термомеханические свойства, величину плотности пространственной химической сетки и показатели физико-механических свойств при различных температурах, а также в режиме ползучести определяли на приборе СМПП-РХТУ [134].

2.2.2 Определение показателей структурно - механических свойств на приборе «СМПП-РХТУ»

Прибор для структурно механических испытаний полимеров «СМПП-РХТУ» (рис. 2.1) аттестован в системе Госстандарта РФ (Ростест - Москва №3649 от 11.09.97) - прибор комбинированного типа, позволяющий производить испытания как в режиме постоянного напряжения ($\sigma = \text{const}$), так и в режиме постоянной нагрузки ($P = \text{const}$). В первом случае это достигается передачей величины нагрузки P на образец (14) посредством троса через рычажное устройство типа «улитка» (12), во втором случае - через систему блоков-дисков лимба (2).

Технические характеристики прибора СМПП-РХТУ

Диапазон рабочих напряжений, МПа	- 0,01-100 ($\pm 0,01$) с точностью 0,01 МПа
Диапазон измеряемых деформаций, %	- 0,5 ÷ 1500 ($\pm 0,5$)
Температурный диапазон испытания, °С	-100 ÷ +400

Прибор «СМПП-РХТУ» состоит из станины (5), к которой снизу крепится стакан (9), а сверху – опоры. В опорах на подшипниках свободно вращается ось, на которой находятся: блок противовеса (3), блок верхней тяги (6), лимб с делениями (1), блок нагрузки (2) и (12). Ось удерживается от вращения с помощью стопорного винта (4). В нижней части стакана размещается нижняя тяга (10) и стопорная гайка (11). Уравновешивание верхней тяги (8) с верхним зажимом (15а) производится с помощью противовеса (7). Образец (14) в виде двухсторонней лопатки закрепляется в зажимах (15а, 15в) по своей широкой части. Зажимы с образцом закрепляются в верхней (8) и нижней (10) тягах.

Для проведения испытаний при разных температурах на стакан (9) надевается цилиндрическая трубка с электронагревателем, который с помощью индикаторно-управляющего блока создает и поддерживает заданную температуру, контролируруемую термопарой. Для проведения испытаний при отрицательных температурах стакан с электронагревательной трубкой заключают в металлическую рубашку и помещают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Температурный диапазон испытаний от -150°C до $+400^{\circ}\text{C}$.

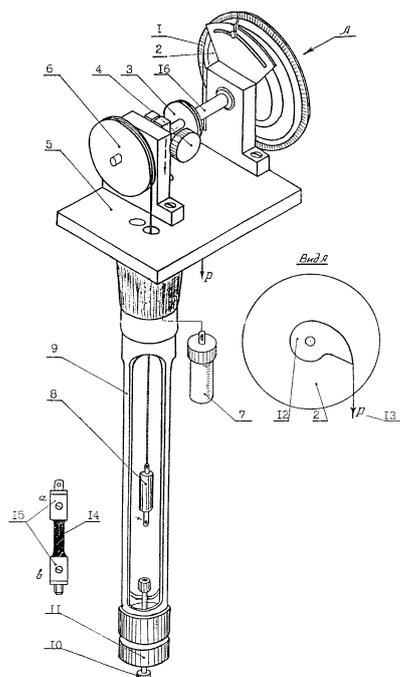


Рис. 2.1. Прибор «СМИП-РХТУ»

1-шкала лимба; 2-диски лимба; 3-блок противовеса; 4-стопорный винт; 5-станина; 6-блок верхней тяги; 7-противовес; 8-верхняя тяга; 9-стакан; 10-нижняя тяга; 11-стопорная гайка; 12-улитка; 13-груз; 14-образец; 15-зажимы (а-верхний, в-нижний); 16-вал.

Обработка результатов

Расчет нагрузки P (г), необходимой для создания заданного напряжения σ , производится по уравнению:

$$P = \frac{\sigma \times a \times b \times 100}{K_{\sigma}}$$

где a и b - начальные толщина и ширина образца, мм; σ - напряжение, МПа; K_{σ} - передаточный коэффициент.

- При работе на улитке **в режиме $\sigma = const$:**

$$K_{\sigma} = 3,41$$

- При работе на дисках *в режиме* $P = const$:

$$K_{\sigma} = 0,91; 1,33; 1,75; 3,12$$

в зависимости от соотношения диаметров блока б и дисков лимба 2.

Расчет деформации ε (%) проводится по уравнению:

$$\varepsilon = \frac{NK_{\varepsilon}}{L_0}$$

где: N - число делений диска; L_0 - начальная длина образца, мм; K_{ε} - константа прибора.

Значение K_{ε} зависит от диаметра D блока верхней тяги б.

При D = 28 мм $K_{\varepsilon} = 22$;

При D = 60 мм $K_{\varepsilon} = 50,6$.

Определение разрывного напряжения (σ_p), разрывной деформации (ε_p) при различных температурах проводили при постоянной скорости нагружения в ступенчатом режиме с шагом приращения нагрузки 0,02-0,1 от σ_p вплоть до разрушения образца.

2.2.3 Методики оценки плотности сетки и тепловой деформации

Для контроля степени сшивания образцов полиэтилена на базе термомеханического метода исследования применительно к требованиям МЭК публикации 502 и 540 (и ТУ 6-05-041-731-87) отработаны методики оценки плотности пространственной сетки и стойкости полиэтилена к воздействию тепловой деформации (экспресс метод определения степени сшивки).

Сущность методики: при температуре более 120°C (рис. 2.2) сшитый полиэтилен находится в равновесном высокоэластическом состоянии, где кристаллическая структура ПЭ практически разрушена и деформированию образца препятствуют только химические связи сетки.

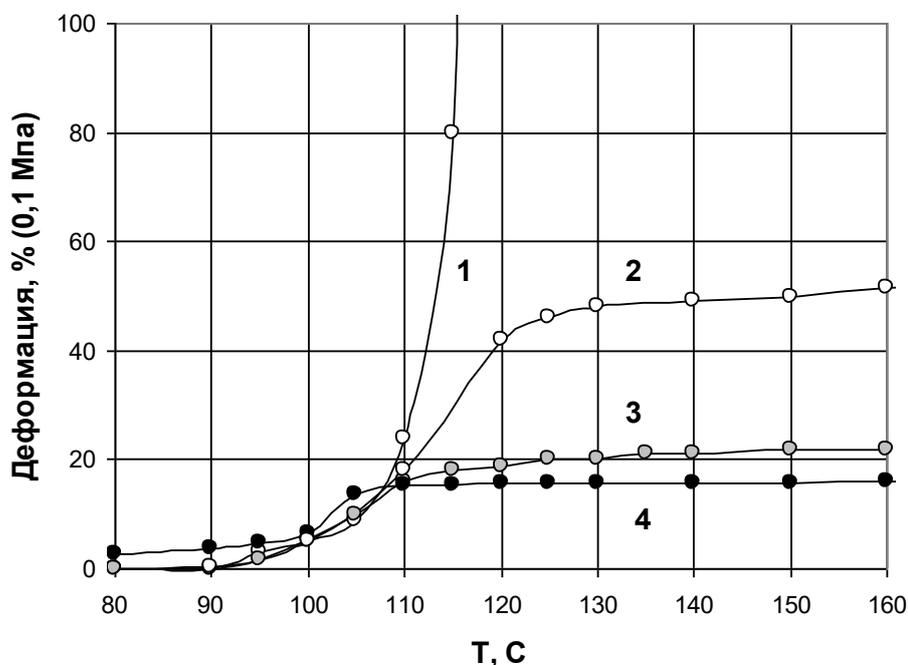


Рис. 2.2. Термомеханические кривые несшитого ПЭ (1) и ПЭ сшитого радиационным (2), пероксидным (3) и силанольным (4) способами.

В соответствии с классической теорией высокоэластичности [136] напряжение, возникающее при деформировании сетчатого полимера в равновесном состоянии, связано с величиной плотности химической сетки выражением:

$$\sigma = n_c RT (\lambda - 1/\lambda^2), \quad \text{где:}$$

n_c - плотность пространственной сетки - число молей отрезков цепи между узлами сетки в единице объема (моль/см³);

λ - степень растяжения, $\lambda = L/L_0$; L и L_0 длина растянутого и исходного образца соответственно ($\lambda = \varepsilon + 1$);

σ - условное напряжение, рассчитанное на исходное поперечное сечение образца;

T – температура, К;

R - универсальная газовая постоянная.

Испытания образцов сшитого полиэтилена проводят в равновесном высокоэластическом состоянии при температуре 130°C . Нагрев до температуры 130°C производится со скоростью $5\pm 2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, с помощью регулятора напряжения Э-378. При достижении заданной температуры продолжительность термостатирования каждого образца составляла не менее 15 мин.

Испытания проводились в режиме $P=\text{const}$ при ступенчатом приращении нагрузки с шагом 10 гр. (0,05-0,1 напряжения при разрыве). Нагружение проводилось с интервалом 15с. вплоть до разрушения образца. При каждом нагружении фиксировалось число делений лимба N_i . Испытывались не менее 3-4 образцов сшитого полимерного материала.

Определение плотности химической сетки n_c производилось графически по тангенсу угла наклона начального участка зависимости $\sigma = f(\lambda - 1/\lambda^2)$ (рис. 2.3).

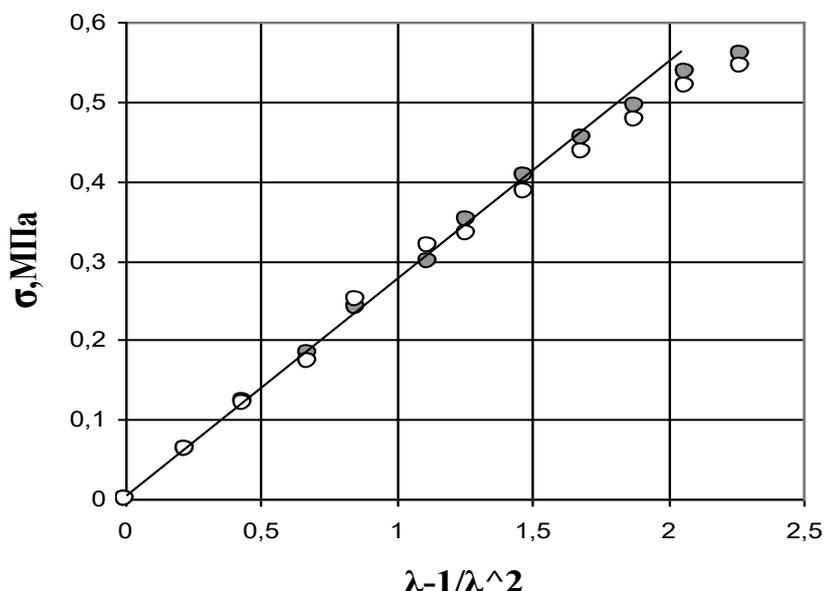


Рис. 2.3. Зависимость напряжения от степени растяжения образца.

Также, в соответствии с требованиями МЭК на приборе СМПП-РХТУ проводили оценку тепловой деформации при $T=200^{\circ}\text{C}$ в режиме ползучести (0,2 МПа, 15 мин) и оценивали остаточную деформацию после снятия нагрузки. Кривые ползучести для испытываемых образцов имели следующий вид (рис. 2.4).

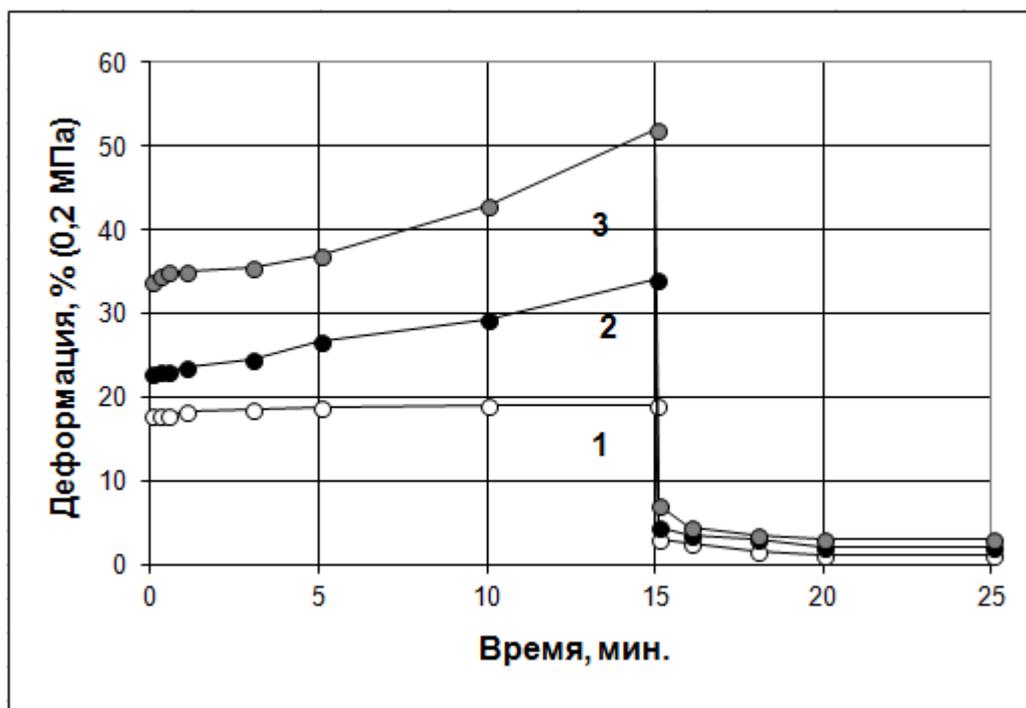


Рис. 2.4. Кривые ползучести при 200°C (0,2 МПа) ПЭ сшитого силанольным (1), пероксидным (2) и радиационным (3) способами.

2.2.4. Теоретическая оценка термодинамической совместимости полимеров и органических растворителей по методу Аскадского

Для предсказания растворимости полимера в различных органических растворителях, а так же для предварительной оценки совместимости друг с другом или с пластификаторами используется параметр растворимости Гильдебранда δ . Квадрат параметра растворимости представляет собой

плотность энергии когезии вещества, т.е. величину энергии когезии деленную на мольный объем:

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i} ;$$

где N_A - число Авогадро.

ΔE_i^* - вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в суммарную величину энергии когезии вещества, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше мольного объема.

ΔV_i – инкремент объема каждого атома в молекуле вещества, представляющий собой объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами.

Для сополимера или смеси двух растворителей параметры растворимости вычисляются из соотношения:

$$\delta_{1,2}^2 = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1 + (1 - \alpha_1) \cdot \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2}{N_A \cdot \left[\alpha_1 \cdot \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha_1) \cdot \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right]} ;$$

где α_1 - мольная доля компонента 1 в сополимере или доля жидкости 1;

$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2$ - эффективные энергии когезии компонентов 1 и 2 в сополимере или жидкостей 1 и 2;

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ - ван-дер-ваальсовы объемы компонентов.

Для предсказания совместимости полимера с той или иной органической жидкостью оказывается достаточным совпадение параметров растворимости полимера $\delta_{п}$ и жидкости $\delta_{р}$ с точностью $\pm 4,0$ [в (МДж/м³)^{0,5}] [138, 139]. Если

расхождение превышает эту величину, то совместимость, как правило, не наблюдается.

2.2.5 Оценка термодинамической совместимости по методу оптического клина

Для оценки термодинамической совместимости полимеров: ПЭ, СЭВА и 2113 с полифункциональным мономером ТМПТМА был использован интерференционный метод, который позволяет получать информацию о распределении концентрации компонентов в зоне взаимодиффузии. Метод основан на явлении многолучевой интерференции от двух полупрозрачных стеклянных пластин, образующих клин, заполненный исследуемой средой.

При прохождении через клин монохроматического пучка света, возникает интерференционная картина, состоящая из чередующихся светлых и тёмных полос (рис. 2.5), обусловленная разностью хода волн прошедшего и отражённого лучей света. Каждая полоса представляет собой геометрическое место точек, для которых оптическая плотность клина постоянна.

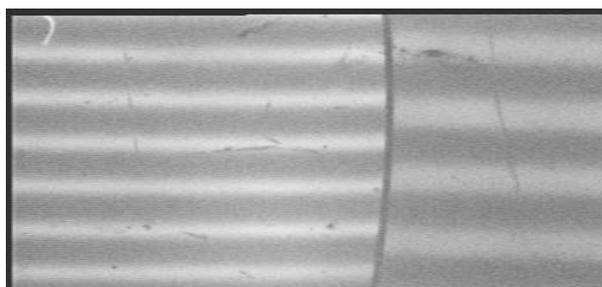


Рис. 2.5. Типичная интерферограмма: слева полимер, справа воздух.

При взаимодиффузии компонентов вследствие изменения состава в зоне диффузии изменяется показатель преломления среды, что приводит к искривлению интерференционных полос (рис. 2.6).

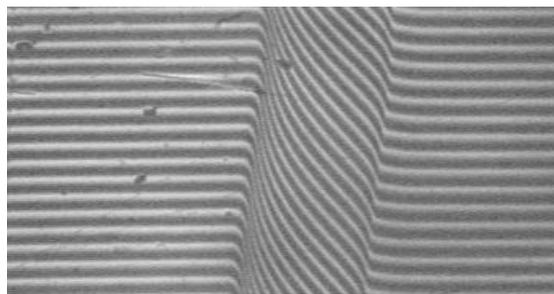


Рисунок 2.6. Типичная интерферограмма: слева полимер; в центре зона взаимодиффузии; справа пластификатор.

Если показатели преломления чистого полимера и пластификатора сильно различаются, то интерференционные полосы искривляются очень резко и оптически наслаиваются друг на друга, что приводит к образованию так называемой оптической границы, которая непрерывно в ходе диффузии движется в зону полимера. Это явление свидетельствует о термодинамической совместимости полимера с пластификатором.

2.2.6 Технический метод оценки термодинамической совместимости

Технический метод оценки совместимости системы полимер-пластификатор основывается на том, что в результате приложения к пластифицированной системе механических нагрузок может произойти нарушение пределов совместимости и, как следствие, выделение части пластификатора в виде самостоятельной фазы [140].

Согласно данному методу оценивается размер пятна пластификатора на подложке из чертежной кальки, выдавленного из таблетки диаметром $10 \pm 0,5$ высотой 4 мм при воздействии напряжения 1 кгс/см^2 в течение 14 суток. Установка для оценки совместимости и испытанные образцы показаны на рис. 2.7.

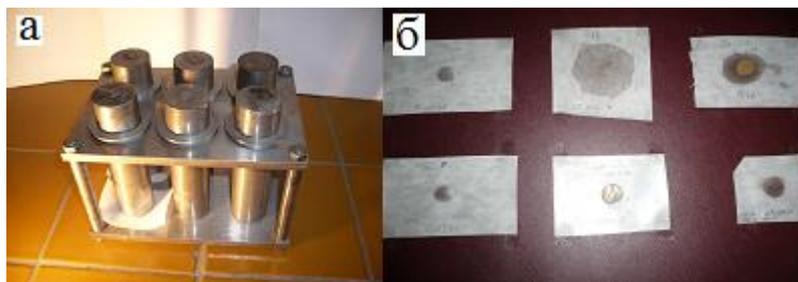


Рис. 2.7. а – установка для оценки совместимости, б - испытанные образцы.

Совместимость системы полимер пластификатор оценивается по такой величине как константа термодинамической устойчивости (КТДУ), представляющую собой отношение диаметров пятна, выдавленного пластификатора ($D_{\text{п}}$), и исходной таблетки ($D_{\text{т}}$):

$$\text{КТДУ} = D_{\text{п}}/D_{\text{т}};$$

Согласно данной методике система полимер-пластификатор является совместимой, если КТДУ не превышает значения 1,2.

2.2.7 Метод дифференциально-сканирующей калориметрии

Термический анализ охватывает группу методов, в которых свойства образца изучаются как функция температуры. Одним из современных методов изучения фазовых и релаксационных переходов в полимерах является метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод основан на измерениях теплоемкости и тепловых эффектов в условиях нагревания образца с заданной скоростью нагрева.

Основные процессы, которые удается исследовать методом ДСК — плавление, кристаллизация из расплава, стеклование.

Исследования методом ДСК проводились на приборе DSC822e фирмы METTLER в интервале температур при динамическом режиме нагрева пробы образца массой 20-25г со скоростью 10°С/мин в атмосфере азота.

Дифференциально-сканирующий калориметр DSC822e фирмы METTLER представляет собой термостатируемый блок с двумя калориметрическими ячейками, снабженными датчиками температуры и электронагревателями (Рис. 2.8).

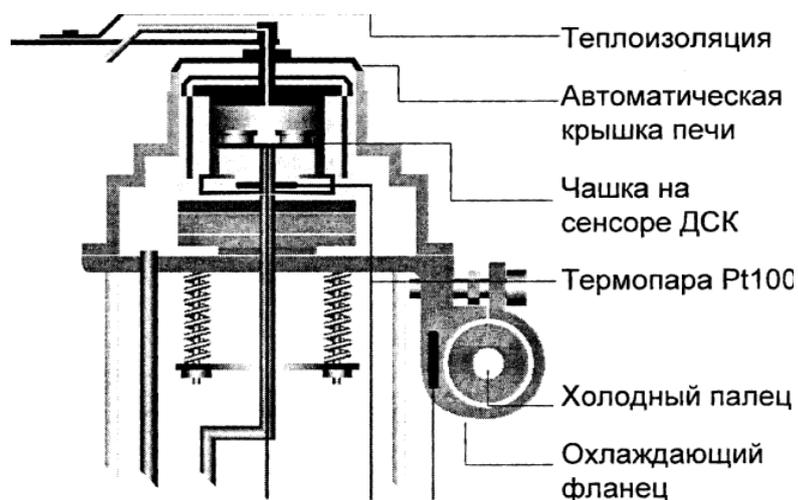


Рис. 2.8. Схема ячейки ДСК.

Теплоемкость ячеек и условия теплообмена с блоком должны быть совершенно одинаковы. Если в одной из них выделяется тепло, то разность температур между ячейками автоматически выравнивается искусственным подводом тепла в другую ячейку. Очевидно, при строго одинаковых тепловых параметрах C и k обеих ячеек равенство температур означает равенство скоростей тепловыделения исследуемой системы и нагревателя,

$$dQ = UId\tau$$

где U и I – соответственно напряжение на нагревателе и сила тока.

Колориметр DSC822e фирмы METTLER имеет следующие конструктивные особенности:

- измерительная ячейка позволяет полностью реализовать все преимущества датчика теплового потока FRS5 с последовательностью из 56 золото-палладиевых термопар;
- 24 битный аналого-цифровой преобразователь обеспечивает шифрованное разрешение сигнала лучше 0,04мкВ;
- печь из чистого серебра снабженная датчиком температуры Pt100 позволяет контролировать температуру ячейки с точностью до 0,05°С;

2.2.8 Спектрометрический анализ

Оценка величины оптической плотности (**D**) и мутности (**τ**) производилась на спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-6100УФ. Основные характеристики данного прибора представлены в таблице 2.7.

Спектрофотометр ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-6100УФ состоит из следующих частей:

- Галогенная или дейтериевая лампа для обеспечения излучения.
- Монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн и устранения нежелательного излучения второго порядка.
- Кюветное отделение, служащее для размещения исследуемых образцов.
- Детектор для регистрации пропускаемого света и преобразования его в электрический сигнал.
- Цифровой дисплей для индикации показаний оптической плотности и пропускания.

Характеристики ПЭ-6100УФ

Наименование показателя	Значение
Спектральный диапазон длин волн	190-1100нм
Спектральная полоса пропускания	1,8нм
Погрешность установки длины волны	$\pm 0,5$ нм
Напряжение питающей сети	110В/60Гц или 220В/50Гц

Во время проведения исследований в спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-6100УФ луч света от лампы фокусируется на входной щели монохроматора, где коллимирующее зеркало направляет пучок света на решетку. Решетка рассеивает пучок света для образования спектра, часть которого фокусируется при помощи коллимирующего зеркала на входной щели монохроматора. Отсюда пучок света направляется в кюветное отделение для исследуемых образцов через один из фильтров, предназначенных для устранения нежелательного излучения второго порядка из дифракционной решетки. На выходе из кюветного отделения пучок попадает на кремниевый фотодиод детектора и преобразуется в электрический сигнал, который отображается на цифровом дисплее.

2.2.9 Определение удельно-объемного сопротивления изоляционных материалов

Определение удельно-объемного сопротивления образцов изоляционных материалов осуществлялось на тераометре типа ТОММ-01 с использованием универсальной измерительной камеры ИК-90.

Камера ИК-90 разработана в соответствии с требованиями ГОСТ Р50499-93 (МЭК 93-80) «Материалы электроизоляционные твердые. Методы

определения удельного объемного и поверхностного сопротивлений» и ГОСТ 6433.2-71 «Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении».

Измерение удельного объемного сопротивления образцов изоляционных материалов посредством данной камеры и тераомметра ТОММ-01 производилось прямым методом «вольтметра-амперметра». В электрической схеме камеры предусмотрена надежная защита от влияний внешних электромагнитных помех и побочных токов утечек на ее измерительные цепи.

3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

3.1 Исследование свойств ПЭ, отвержденного разными способами

3.1.1 Анализ термомеханического поведения промышленных образцов кабельной изоляции из СПЭ

Значения показателей термомеханических свойств образцов кабельной изоляции из СПЭ различных заводов изготовителей приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Показатели промышленных образцов сшитого ПЭ.

Метод сшивания	Завод изготовитель	Образец	200°С		130°С		
			$\varepsilon_{15}, \%$	$\varepsilon_{ост}, \%$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$\rho_c 10^5, \text{моль/см}^3$
Радиационный	ЗАОр НП «Подольсккабель»	АИ CN 2202	507, 560 разр.	-	0,2	642	1,26
		АИ CN 105 2202	413, 371 разр.	-	0,2	650	1,21
		АИ-50	250 разр.	-	0,25	304	2,5
		АИ-25	49	0	0,26	67	6,4
			26	0	0,31	46	10,3
Пероксидный	Торсада (France)	Фазовый	30	0	0,75	230	8,3
	АВВ «Москабель»	АПВнг-В 1x120/35-10 кV	64	5	0,7	500	5,0
	«Кавказкабель»	D 32	97	6,3	0,56	380	4,6
		D 27,8	97,5	4,6	0,6	410	4,4
		D 19	111,2	6,8	0,54	420	4,3

Силанольный	Торсада (France)	Несущ. нейтраль	29	0	0,65	315	8,6
	ОАО "Камкабель"	АПВПГ-В 1х240/35- 10 кV	29	7	0,61	236	8,1
	"Саранск Кабель"	ПВБШВ	33	4	0,56	136	6,9
		ПВВГ	28	3,6	0,72	168	7,2
	ОАО «Электрокабель» г. Кольчугино	АПВВГ	15	0	0,62	50	14,6
	"Севкабель" г. Санкт- Петербург	АПВБШВ	18,5	0	0,66	84	13,0
	АВВ «Москабель»	СИП-2А №230	20	0	0,66	94	11,1
		СИП-2А №206	30	0	0,48	105	8,5
		СИП-2А №3	23	0	0,65	88	10,2
		РАS ААА 2,3 СС 1 х 95 12/20 кV	310 разр.	-	0,25	510	2,50
			525 разр.	-	0,28	1150	1,29
130			10	0,46	430	4,4	

Промышленные образцы СПЭ различных заводов изготовителей существенно отличаются друг от друга по значению тепловой деформации и плотности сетки даже при одном способе сшивания (табл. 3.2). При этом наибольшие различия наблюдаются для силанольного способа. Однако при радиационном способе половина из исследованных промышленных образцов не удовлетворяет требованиям МЭК по уровню тепловой деформации.

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

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

3.1.2 Сопоставление различных методов оценки степени отверждения ПЭ

Необходимо было сопоставить значения плотности сетки промышленных образцов с другими показателями оценки степени сшивания. Между значениями тепловой деформации и значениями плотности сетки существует закономерная связь (рис. 3.1). При этом образцы с плотностью сетки менее $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ не удовлетворяют требованиям МЭК по тепловой деформации (не более 175%). Целесообразно было выяснить, различаются ли значения плотности сетки, рассчитанные по величине тепловой деформации при 200°С и определенные методом ступенчатого нагружения при 130°С. Как следует из данных (рис. 3.2), в диапазоне изменения плотности сетки $(7-11) \cdot 10^{-5}$ моль/см³ значения n_c при 130°С и 200°С практически совпадают (отношение n_{c200}/n_{c130} близко к 1,0). Уменьшение же отношения n_{c200}/n_{c130} при меньших и больших значениях плотности сетки очевидно связано с процессами разрушения во времени при термомеханическом воздействии. Поэтому независимо от способа сшивания наиболее стабильная структура сетки СПЭ обеспечивается в диапазоне значений $n_c = (7-11) \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

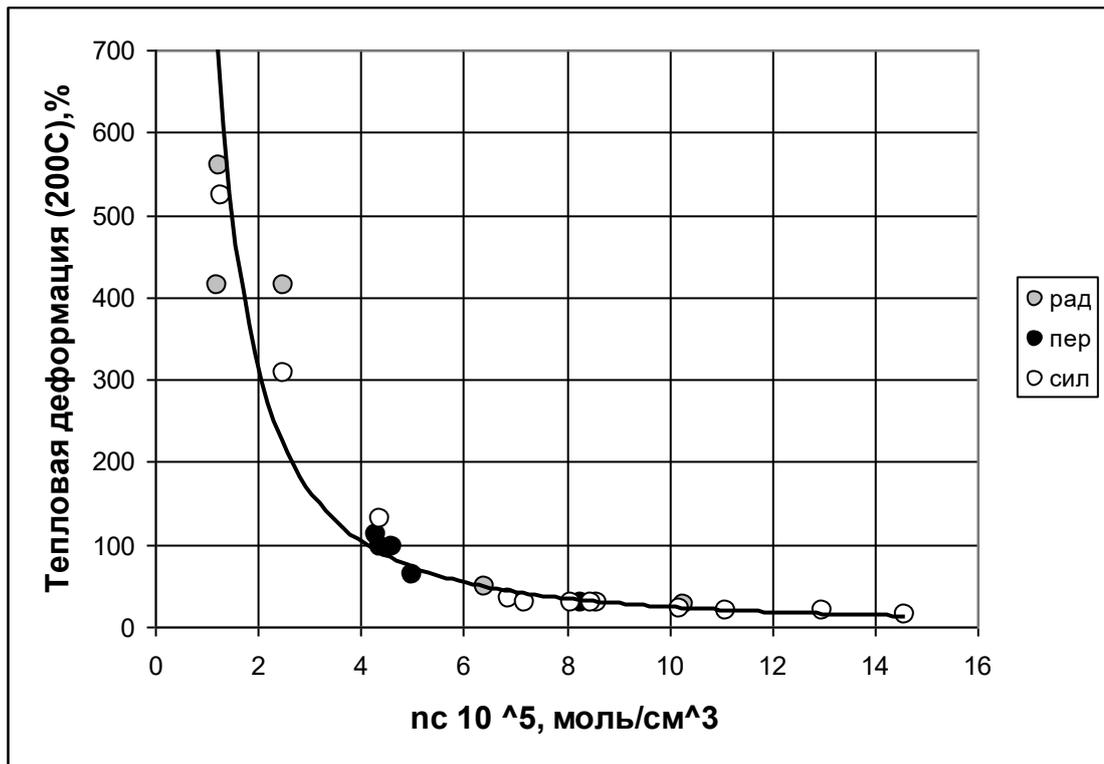


Рис. 3.1. Зависимость тепловой деформации от плотности сетки кабельной изоляции из полиэтилена сшитого пероксидным, силанольным и радиационным способами.

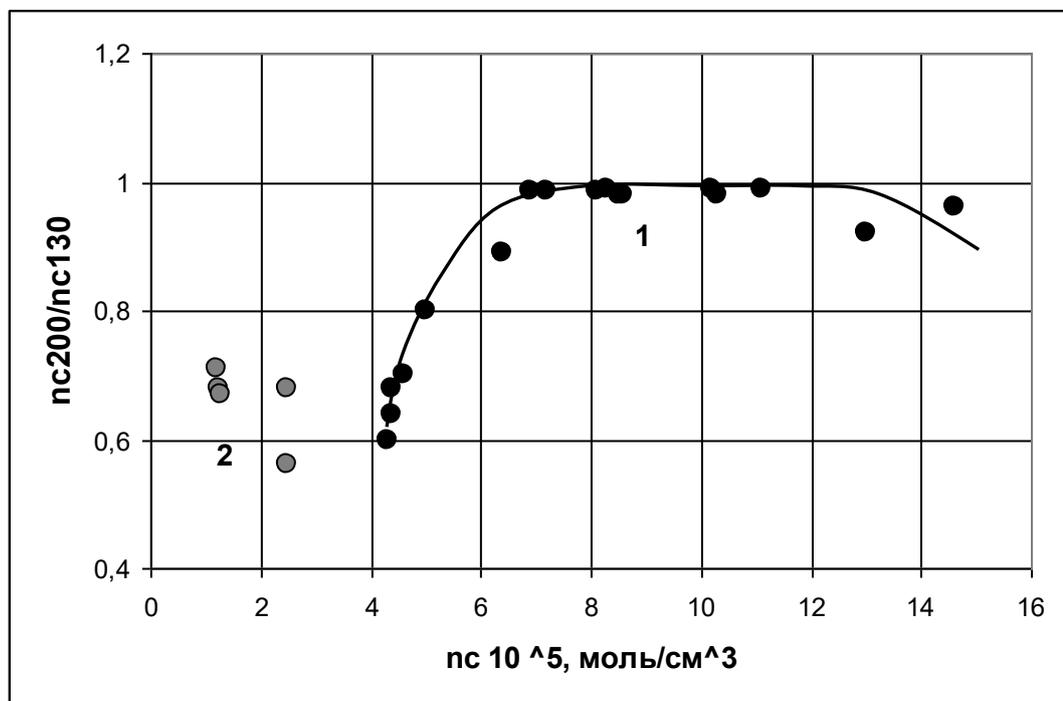


Рис. 3.2. Зависимость отношения n_{c200}/n_{c130} от плотности сетки образцов СПЭ: 1- не разрушились при 200°С, 2 – разрушились при 200°С.

Сопоставление значений плотности сетки и величины гель фракции проводили на примере опытных образцов радиационно-сшитого ПЭ (изоляция кабеля АИС-50 на основе ПЭ 178-02К и 153-10К). Для определения оптимального режима сшивания облучение проводили на линейном ускорителе типа ИЛУ при изменении силы тока генератора (I) от 10 до 20 мА и скорости протяжки кабеля (U) от 20 до 75 м/мин.

Поглощенную дозу радиационного воздействия представляли в виде отношения I/U , позволяющего изменять как силу тока генератора, так и скорость протяжки кабеля. С ростом отношения I/U наблюдается закономерное увеличение содержания гель фракции и плотности сетки (рис. 3.3 и 3.4).

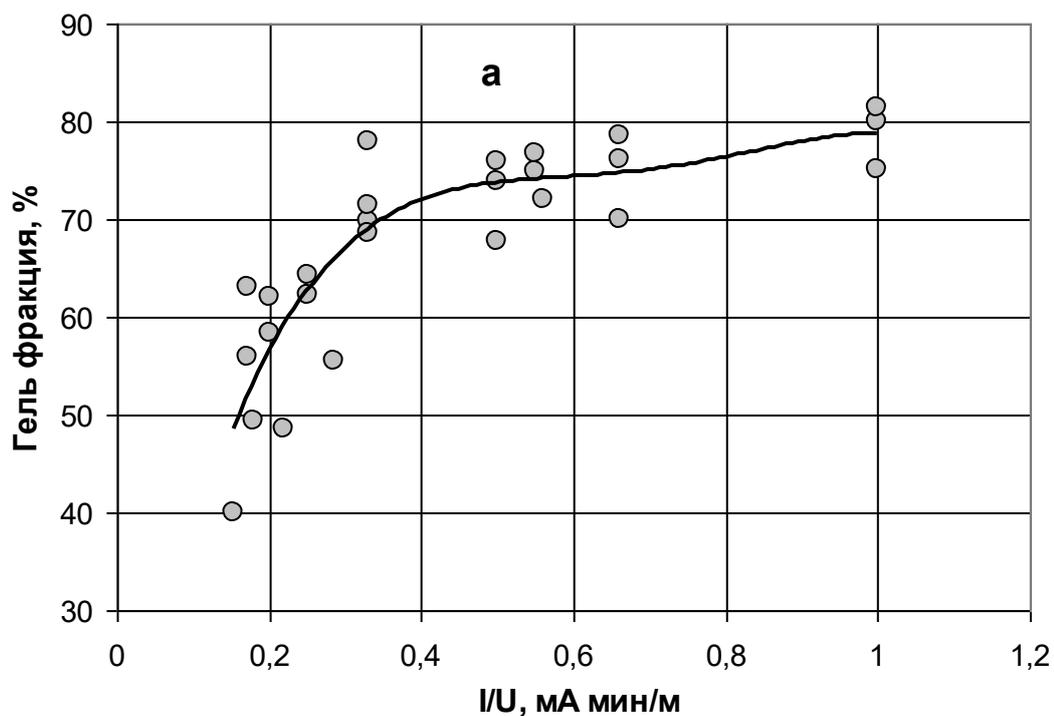


Рис. 3.3. Зависимости содержания гель фракции (а) от соотношения I/U .

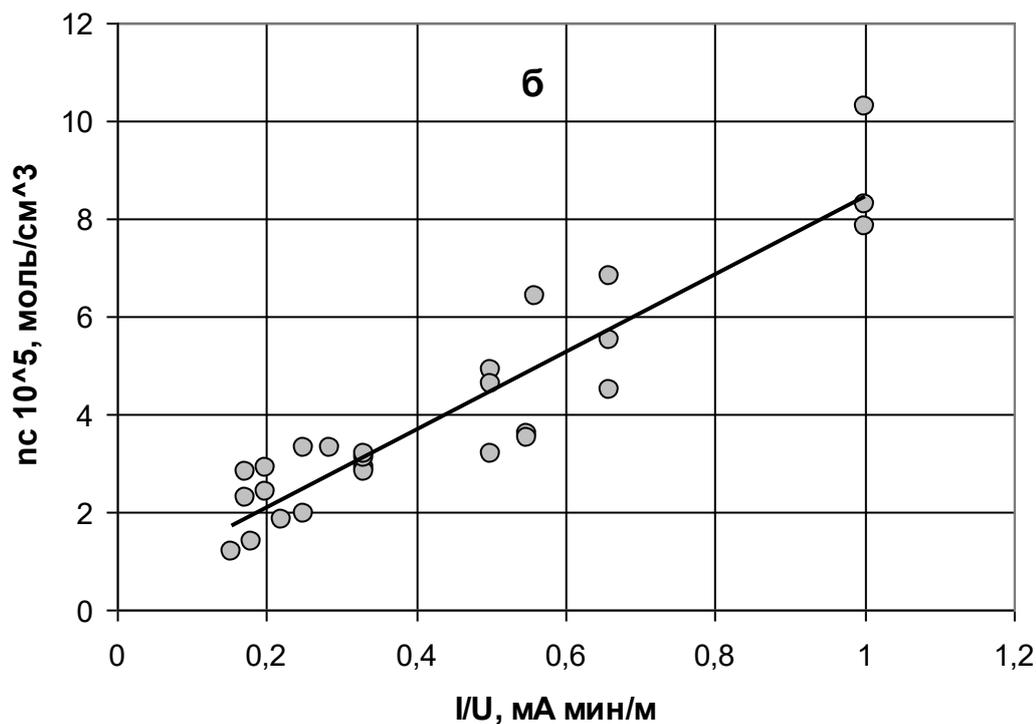


Рис. 3.4. Зависимости величины плотности сетки от соотношения I/U.

Содержание гель фракции наиболее интенсивно возрастает в диапазоне $I/U = 0,15 - 0,35$ (от 40 до 75-80)% и при дальнейшем облучении практически не изменяется. Между тем зависимость плотности сетки имеет линейный характер во всем диапазоне изменения показателя I/U . Соответственно зависимость содержания гель фракции от плотности сетки (рис. 3.5) не линейна и описывается кривой с насыщением. Интересно отметить, что в диапазоне n_c до $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ экспериментальные данные по плотности сетки достаточно хорошо согласуются с теоретическими (рис. 3.5), рассчитанными на основании содержания гель фракции (g) для ПЭ 178-02К со средним ПТР $\sim 1,5$ г/10 мин, и среднечисленной молекулярной массой (M_n) около $33 \cdot 10^3$ у.е.: [134] на основании уравнений [24, 30]:

$$n_c = \gamma \rho / M_n; \text{ где:}$$

γ - степень сшивки, т.е. среднее число сшитых звеньев, приходящихся на одну «среднечисленную исходную молекулу»:

$$\gamma = (S + S^{0.5})^{-1};$$

S - относительное содержание золь фракции: $S = 1 - g$;

ρ - плотность ПЭ 17803 ($\sim 0,92$ г/см³).

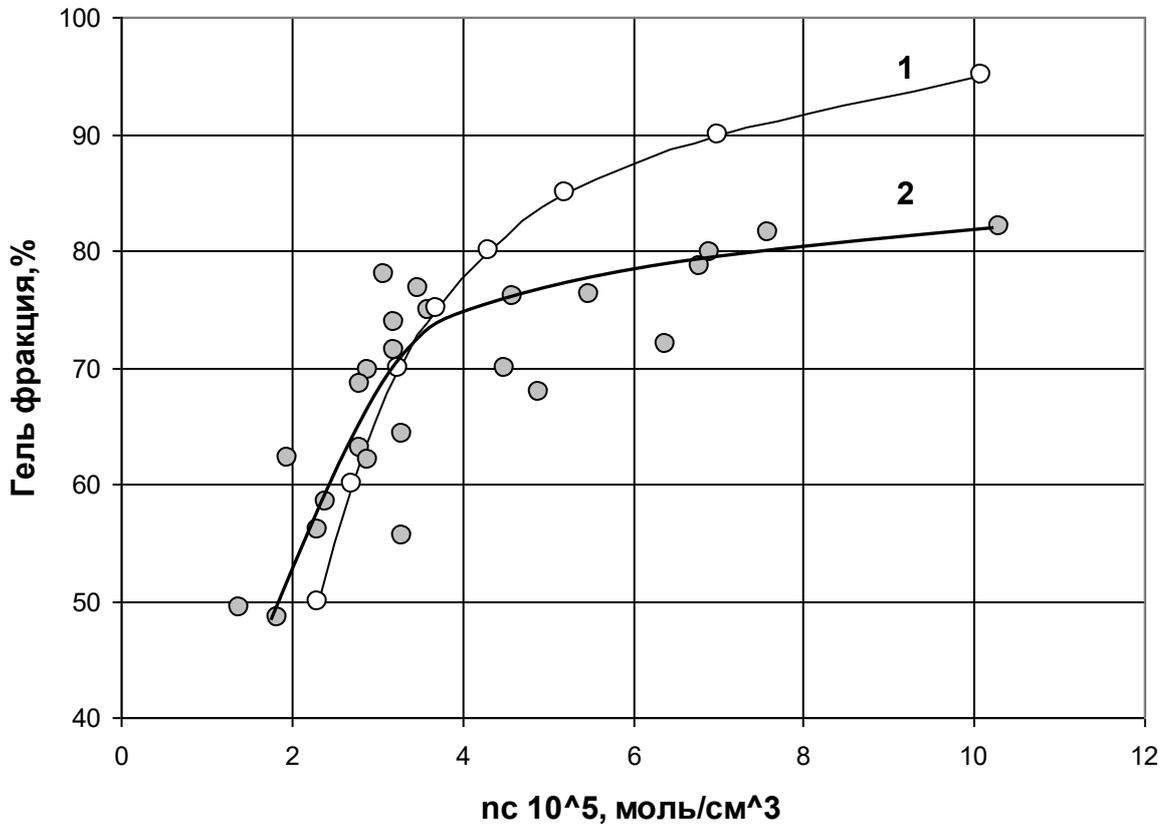


Рис. 3. 5. Зависимости содержания гель фракции от плотности сетки:

1 - теоретическая кривая, 2 - экспериментальные данные.

При n_c (4 - 10)·10⁻⁵ моль/см³ и степени сшивания более одной поперечной связи на одну молекулу, содержание гель фракции становится слабо чувствительным к изменению плотности сетки, причем в этом диапазоне экспериментальные значения g заметно ниже расчетных. Увеличение плотности сетки при слабом изменении g в диапазоне (75-80)% связано, видимо с вовлечением свободных концов цепи в активную часть сетки, прямой характеристикой которой является величина n_c . Поэтому для характеристики реальной степени сшивания полиэтиленовой изоляции целесообразно, видимо, наряду с величиной гель фракции оценивать также и плотность активных цепей

сетки n_c . Подтверждением этому могут служить данные о влиянии g и n_c на величину тепловой деформации при 200°C (рис. 3.6 и 3.7). Для образцов, которые разрушились при испытании за время меньше 15 минут приведены значения деформации в момент разрыва (точки 1).

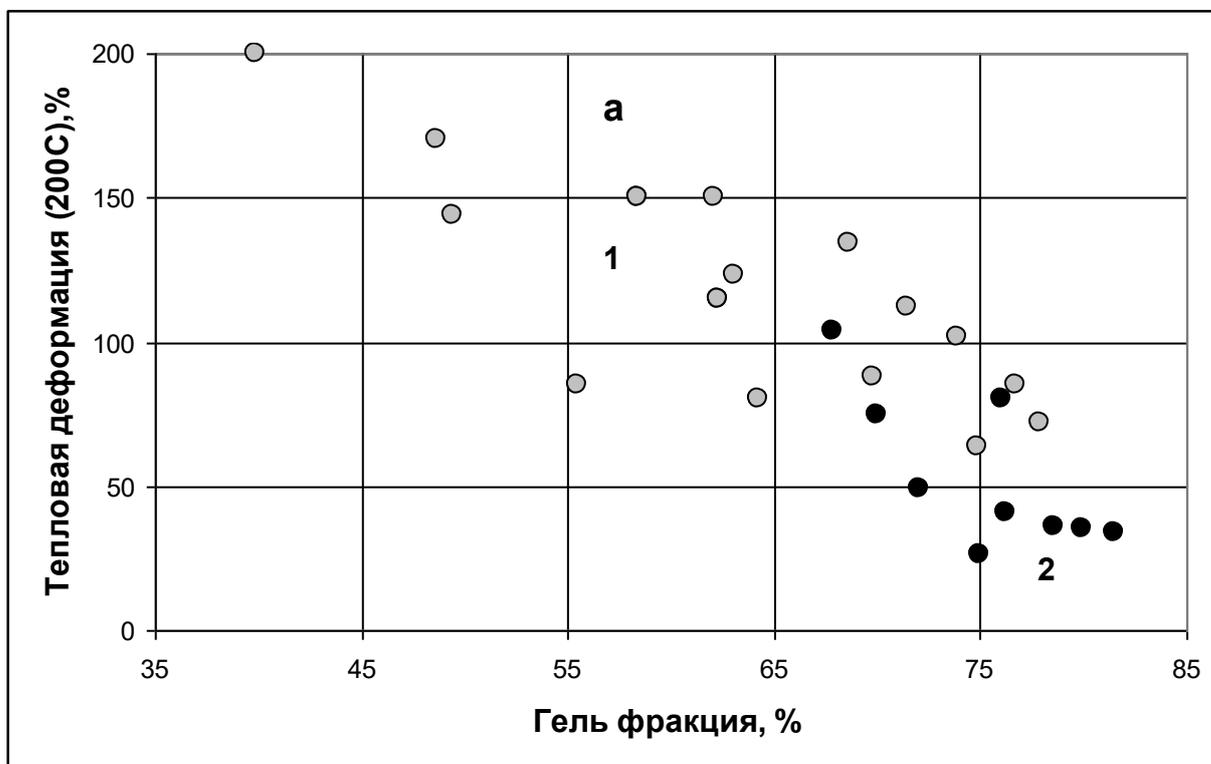


Рис. 3.6. Зависимости тепловой деформации от содержания гель фракции сшитого ПЭ. 1- образцы разрушились при испытании, 2- образцы не разрушились.

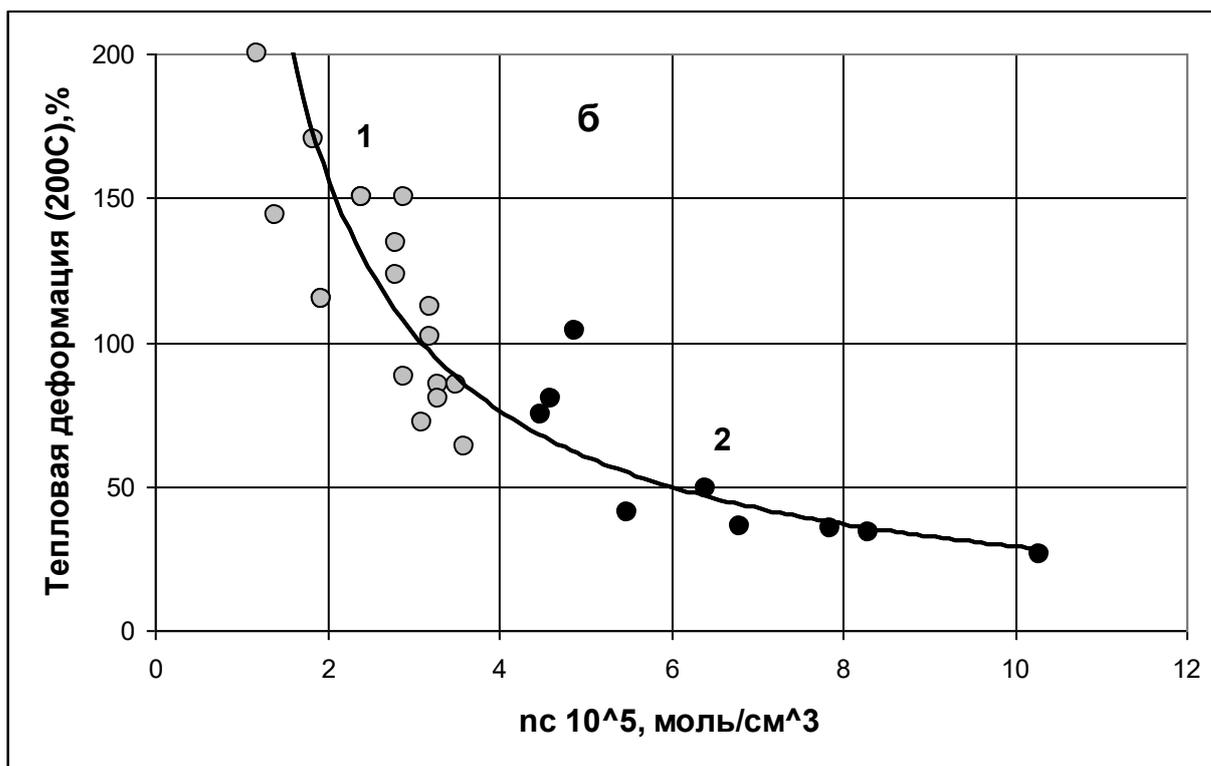


Рис. 3.7 Зависимости тепловой деформации от плотности сетки сшитого ПЭ.

1- образцы разрушились при испытании, 2- образцы не разрушились.

Видно, что если плотность сетки радиационно-сшитого ПЭ n_c более $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ образцы не разрушаются при 200°C и удовлетворяют требованиям МЭК по уровню тепловой деформации (не более 175%). Что касается содержания гель фракции то, как следует из данных (рис. 3.6), наблюдается существенный разброс значений тепловой деформации, видимо, вследствие различного вклада неактивных цепей сетки и даже при g более 75% возможно преждевременное разрушение образцов.

Поэтому на основании показателя гель фракция нельзя в полной мере судить об оценке степени сшивания и качестве готовой кабельной продукции, что согласуется с результатами диссертационной работы Хань Баочжуна [38] для ПЭ, отвержденного пероксидным и силанольным способами.

Таким образом, использование термомеханического метода на базе прибора СМПП-РХТУ для контроля качества сшитого ПЭ представляется вполне обоснованным [140], так как позволяет оценить не только степень сшивания по величине параметра n_c , но и получать техническую информацию о качестве СПЭ (по тепловой деформации) в соответствии с требованиями МЭК.

3.1.3 Влияние способа отверждения на работоспособность СПЭ в широком диапазоне температур

В составе кабельного изделия сшитый ПЭ должен устойчиво работать в диапазоне от 20°С до 100-150°С и выдерживать кратковременное нагревание до 250°С.

Представляло интерес выяснить, насколько различается работоспособность сетки в широком диапазоне температур при пероксидном, силанольном и радиационном способах сшивания.

Зависимости прочности и разрывной деформации от плотности сетки при 20°С для всей совокупности исследованных опытных и промышленных образцов сшитого ПЭ характеризуются существенным разбросом значений. При этом независимо от способа сшивания прочность практически не зависит от плотности сетки, а разрывная деформация имеет тенденцию к уменьшению с ростом n_c (рис. 3.8).

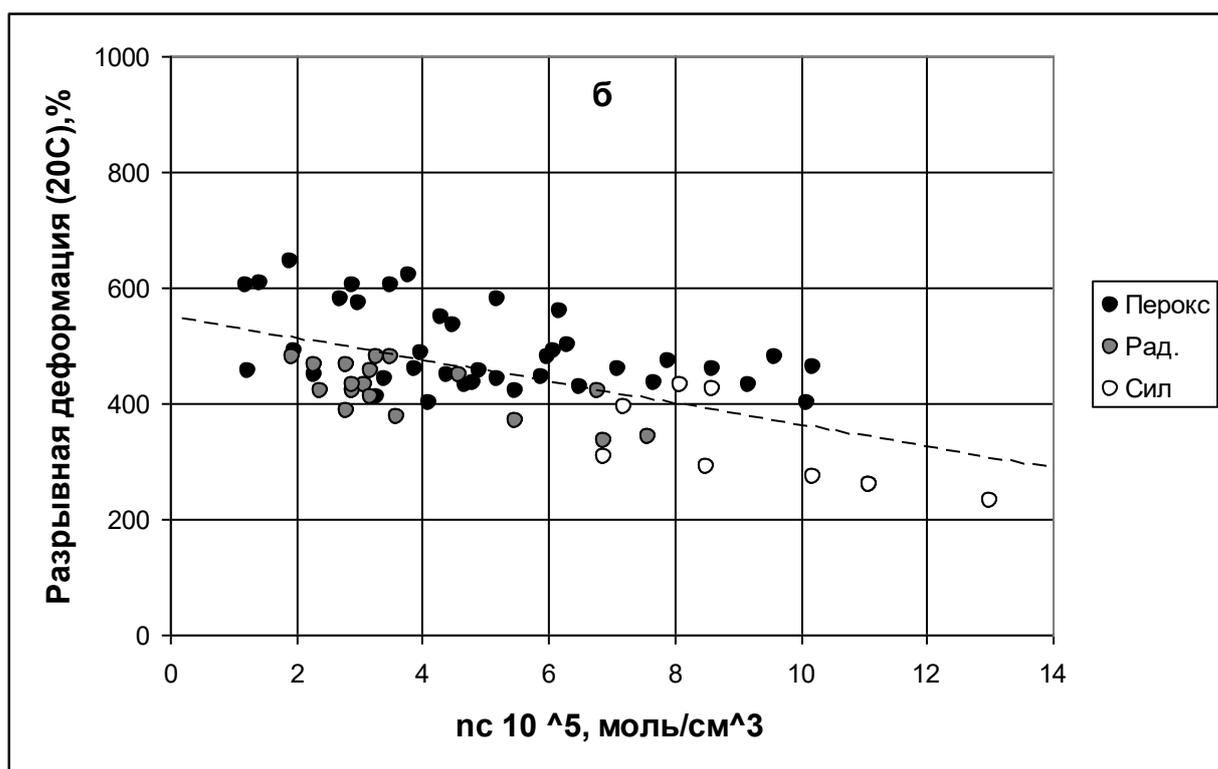
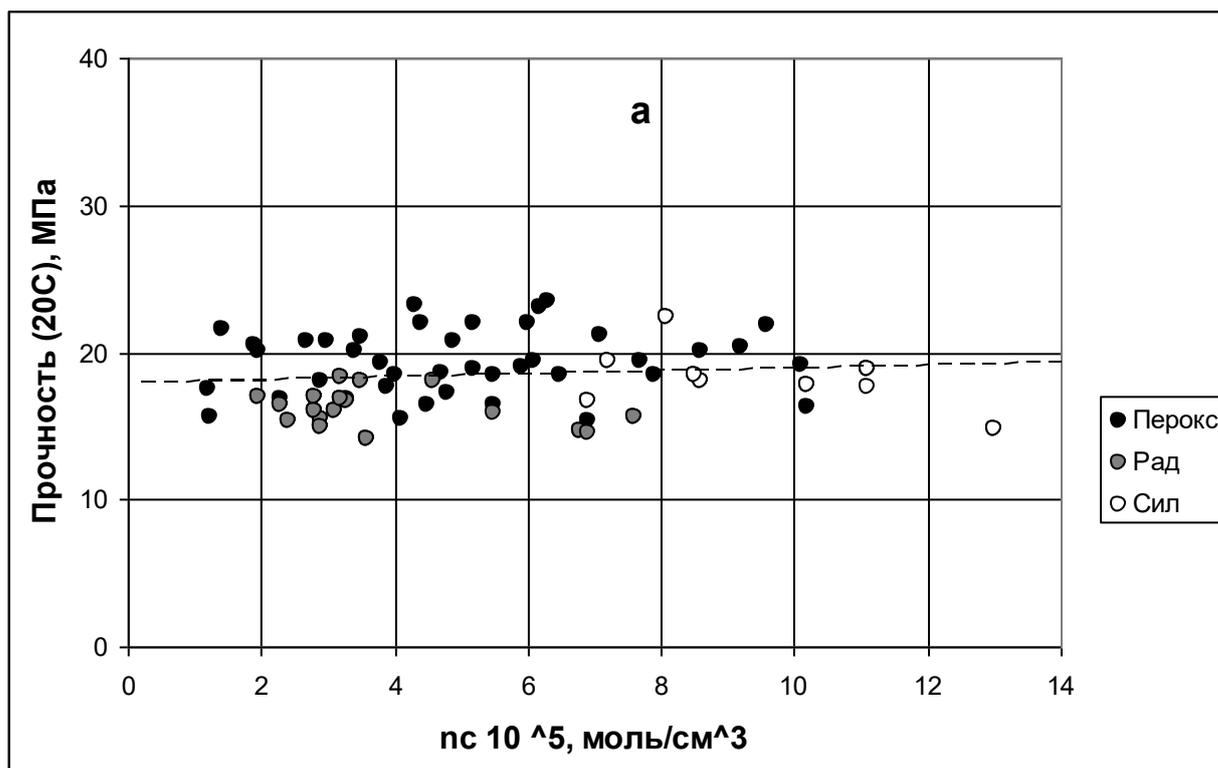


Рис. 3.8. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) при 20°С от плотности сетки для ПЭ, сшитого пероксидным, силанольным и радиационным способами.

Таблица 3.3

Интервалы изменения показателей механических свойств ПЭ сшитого различными способами при 20°С

Способ сшивания	20°С	
	σ_p , МПа	ε_p , МПа
Пероксидный	15,3 - 23,5	400 - 650
Силанольный	14,8 - 24,8	230 - 430
Радиационный	14,0 - 18,3	340 - 480
МЭК-502, не менее	9,0	150

Как следует из данных таблицы 3.3, значения показателей механических свойств СПЭ при 20°С значительно выше требований МЭК-502. При этом уровень прочности при радиационном способе несколько ниже, чем при пероксидном и силанольном способах отверждения.

На рис. 3.9 приведены зависимости прочности и разрывной деформации в диапазоне температур 20-260°С при пероксидном (1), силанольном (2) и радиационном (3) способах сшивания.

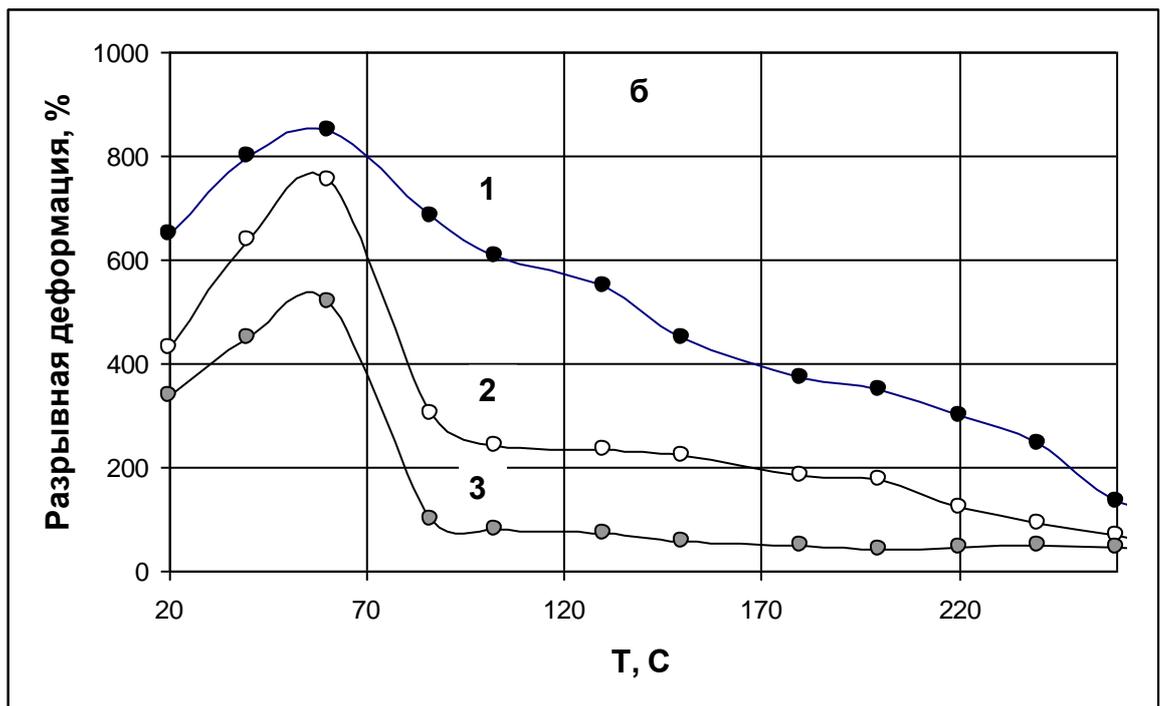
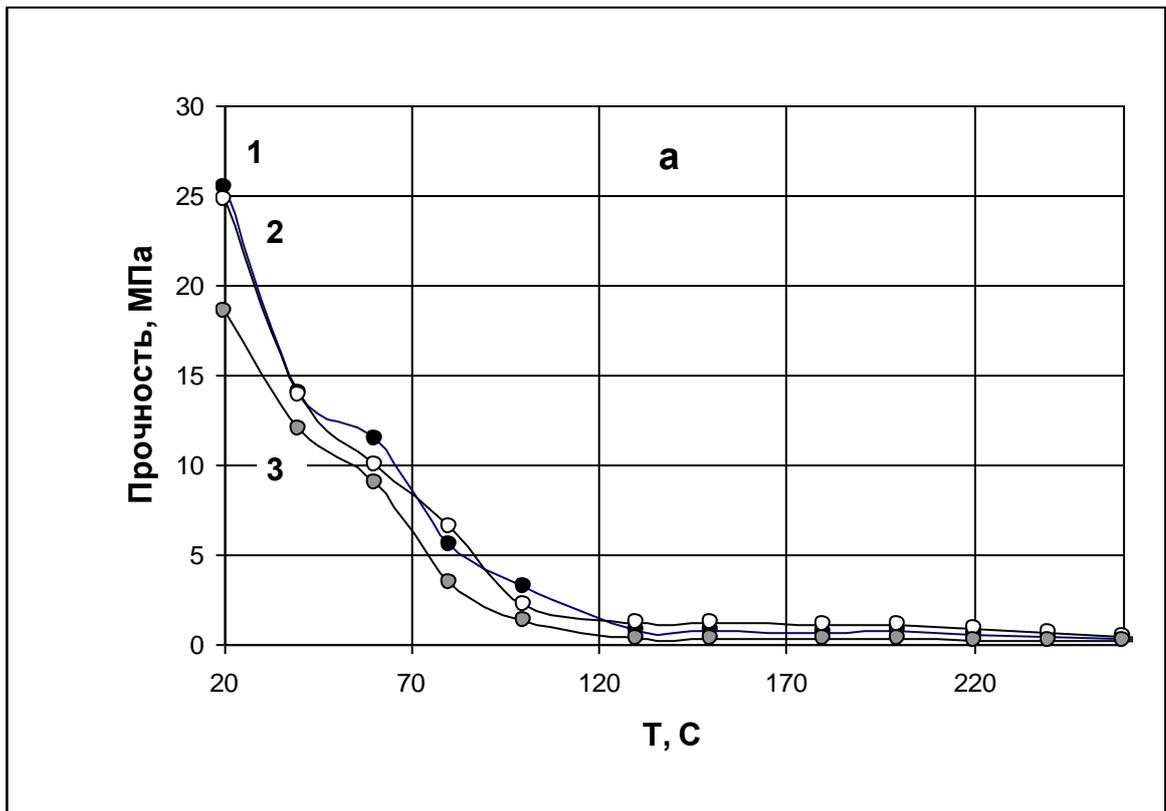
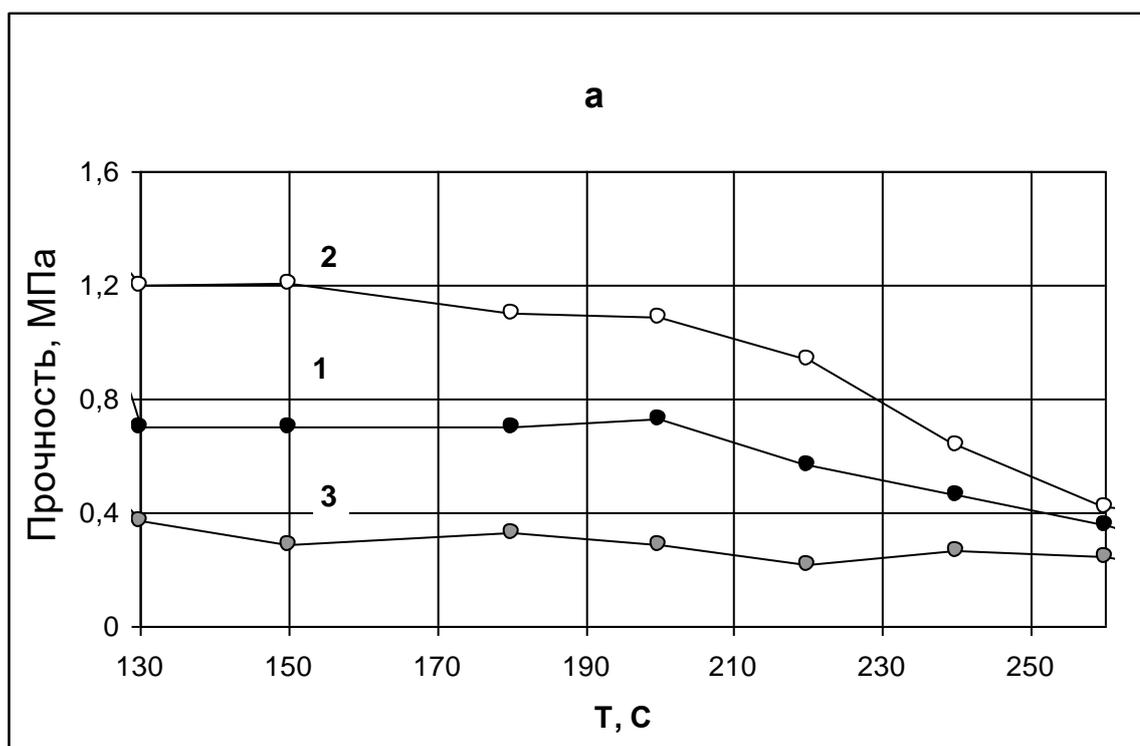


Рис. 3.9. Зависимость прочности (а) и разрывной деформации (б) ПЭ сшитого пероксидном (1),силанольном (2) и радиационном (3) способами от температуры испытания.

Наиболее резкое снижение прочности наблюдается в диапазоне 20-100°C, после чего зависимости выходят на плато, уровень которого определяется плотностью химической сетки. Зависимости разрывной деформации от температуры имеют экстремальный характер. Эффект снижения деформации на правой ветви кривых до температуры плавления ПЭ известен из литературы как "высокотемпературное охрупчивание" [141]. Дальнейшее понижение уровня разрывной деформации СПЭ связано, с проявлением термоэластического эффекта [142].

Известно, что механические свойства ПЭ при температуре менее 100°C определяются параметрами кристаллической структуры, а химическая сетка начинает проявлять себя при температуре выше температуры плавления кристаллитов (более 105°C).

С учетом того, что наибольший интерес представляет изменение физико-механических свойств сшитого ПЭ при повышенных температурах на рис.3.10 приведены зависимости прочности, разрывной деформации и плотности сетки для трех способов сшивания при температурах выше 130°C.



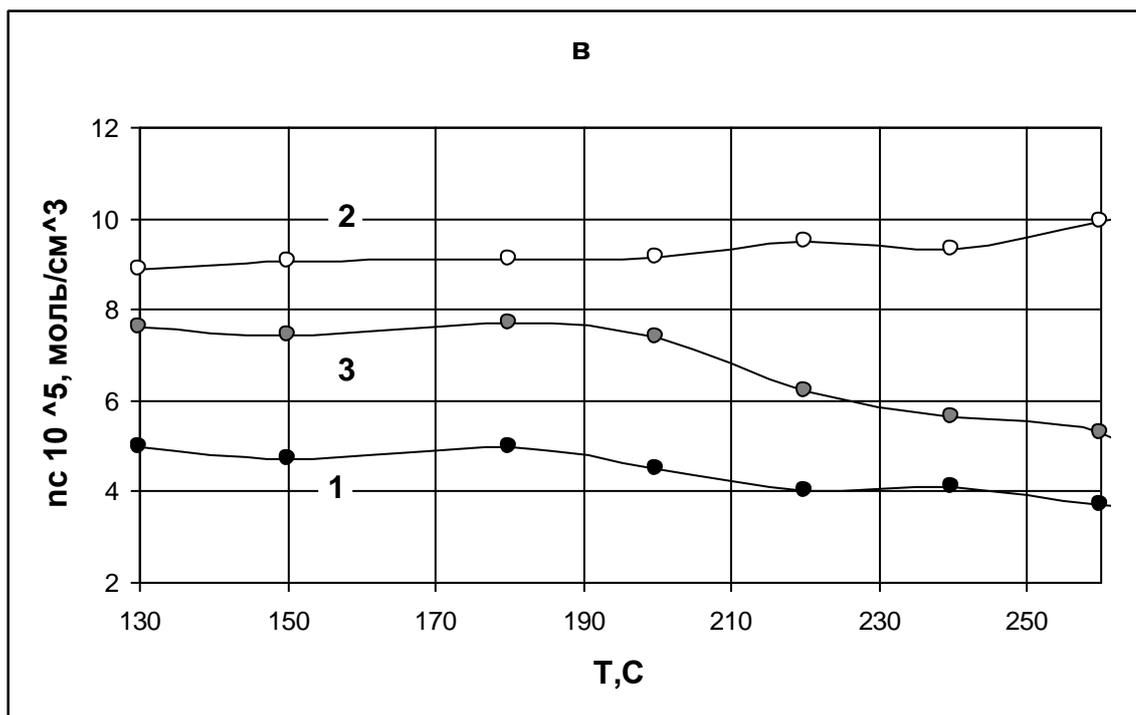
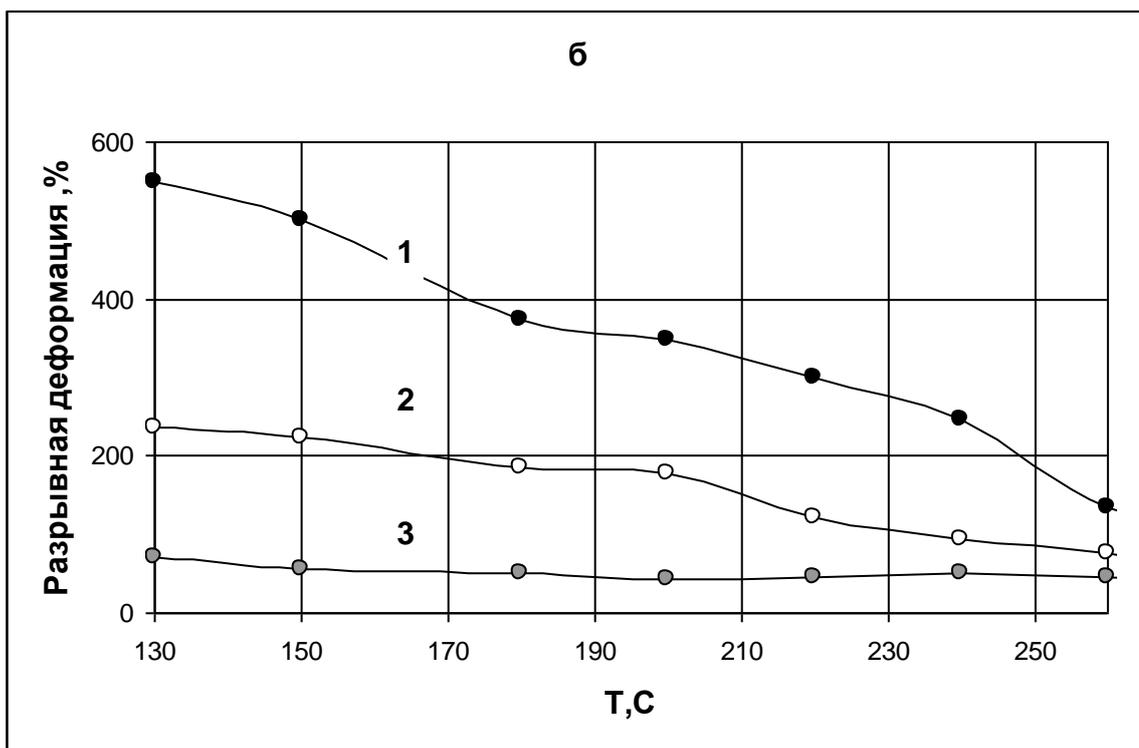


Рис. 3.10. Зависимость прочности (а) и разрывной деформации (б) и плотности сетки (в) ПЭ, сшитого пероксидным (1), силанольным (2) и радиационным (3) способами, от температуры испытания.

Максимальная прочность наблюдается для силанольного способа вследствие наибольшей плотности сетки, значения которой при T выше 200°C даже несколько возрастают, по-видимому, за счет преобладания процессов структурирования. Для пероксидного и радиационного способа n_c уменьшается с ростом температуры видимо за счет преобладания процессов деструкции, особенно при T выше 200°C . При температуре 260°C прочность ПЭ сшитого различными способами сближается, видимо, вследствие структурного перерождения материала.

Интересно отметить, что при пероксидном способе сравнительно редкая химическая сетка обеспечивает более высокую прочность, чем при радиационном.

При одинаковых значениях плотности сетки (рис. 3.11а) прочность при 130°C ПЭ, сшитого пероксидным способом, несколько выше, чем при силанольном и существенно выше, чем при радиационном. Зависимости разрывной деформации от плотности сетки (рис. 3.11. б) при пероксидном и силанольном способах практически совпадают, а при радиационном способе уровень разрывной деформации заметно ниже.

Это связано, видимо, с различными температурными условиями сшивания. При пероксидном способе температура вулканизации (более 150°C) выше температуры плавления ПЭ ($\sim 105^{\circ}\text{C}$). В этом случае пространственная сетка образуется в однородном расплаве полимера, и при последующем охлаждении препятствует кристаллизации. При силанольном способе кабельное изделие обычно выдерживается в автоклаве в кипящей воде (100°C) при температуре близкой к температуре плавления ПЭ. В этом случае процессы сшивания и перекристаллизации ПЭ происходят одновременно. У радиационного способа сшивание идет при температурах ниже $T_{\text{пл}}$ ПЭ (обычно при 20°C) и образование сетки идет в гетерогенной системе – главным образом в аморфных областях между кристаллитами [25]. Поэтому при радиационном способе сшивания образующаяся сетка менее однородна (более дефектна) и имеет меньшую несущую способность.

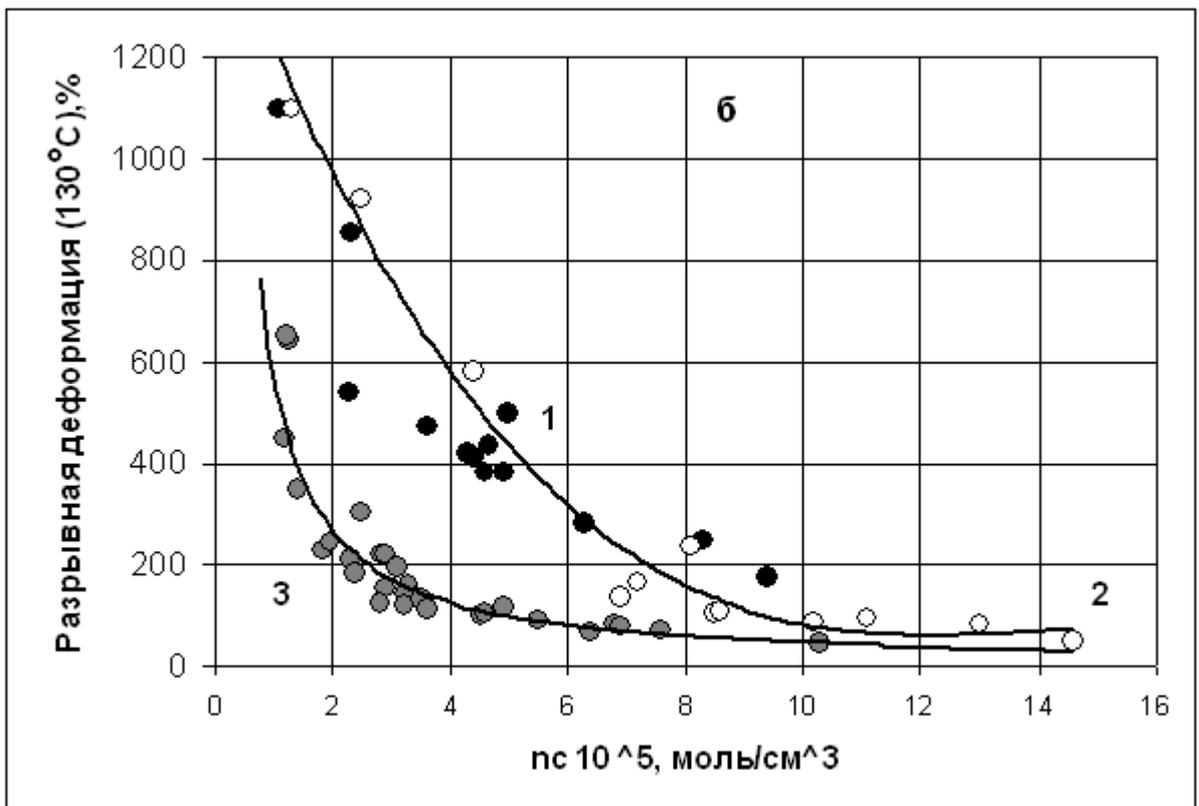
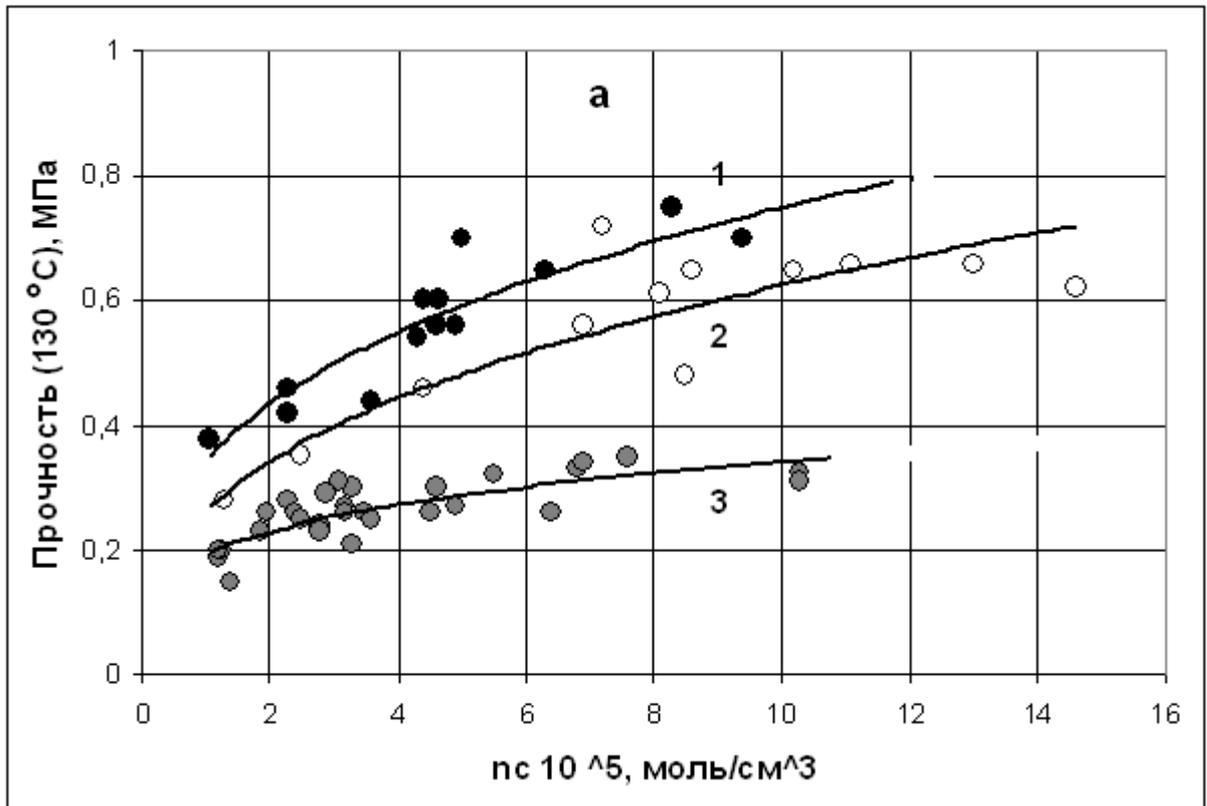


Рис. 3.11.* Зависимость прочности (а) разрывной деформации (б) при 130°С для кабельной изоляции из полиэтилена сшитого пероксидным (1), силанольным (2) и радиационным (3) способами от плотности сетки.

*Данные для пероксидного и радиационного способов из таблицы 3.1 на рис.3.11 дополнены результатами испытания опытных образцов с различным содержанием перекиси дикумила и при различных режимах радиационного облучения.

Косвенным подтверждением этому могут служить зависимости температуры максимума плавления и теплового эффекта плавления от плотности сетки для различных способов сшивки (рис. 3.12).

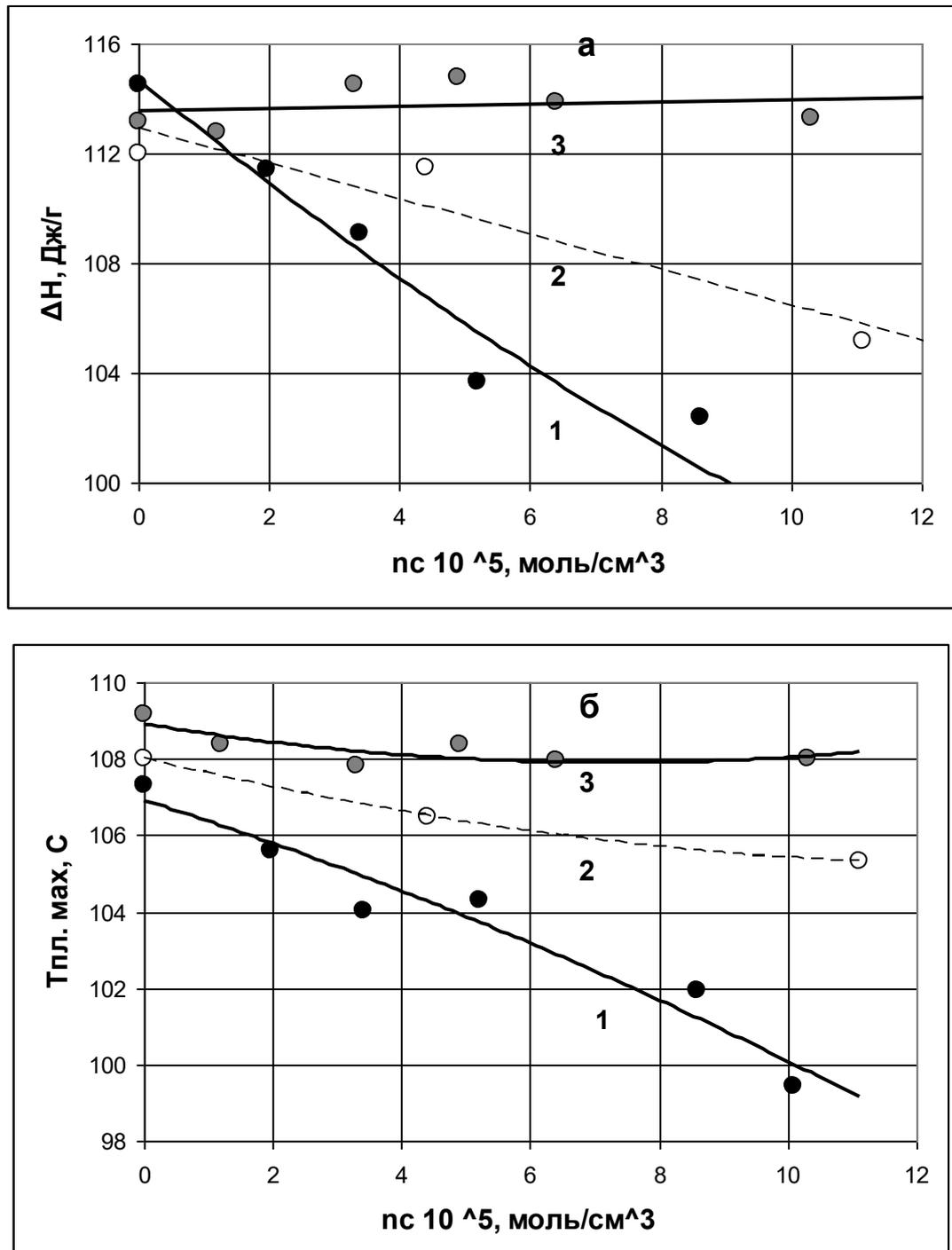


Рис. 3.12. Зависимости теплового эффекта плавления (а) и температуры плавления (б) СПЭ от плотности сетки для пероксидного (1), силанольного (2) и радиационного (3) способов сшивки.

Для пероксидного способа температура и энтальпия плавления закономерно уменьшаются с ростом плотности сетки, которая препятствует кристаллизации и образованию упорядоченных кристаллитов. Для силанольного способа снижение энтальпии и температуры плавления выражено в меньшей степени. В отличие от этих двух способов при радиационном сшивании энтальпия и температура плавления практически не зависят от плотности сетки.

Таким образом, с точки зрения обеспечения высоких физико-механических характеристик сшитого ПЭ при температурах эксплуатации более 100°С пероксидный и силанольный способы сшивания являются более предпочтительными, чем радиационный.

Однако существуют значительные ограничения по применению силанольного способа отверждения при производстве средне и крупногабаритных кабельных изделий [71, 72]. Поэтому, для этих изделий наиболее приемлемым является пероксидный способ.

3.1.4 Влияние содержания ПДК на термостабильность СПЭ

Для прогнозирования поведения СПЭ при длительной эксплуатации используется метод ускоренного термического старения. Согласно требованиям МЭК после термического старения (135°С, в течение 7 суток) механические свойства СПЭ при 20°С должны сохраняться в пределах 75% от исходного уровня. Необходимо было убедиться, оказывает ли влияние содержание отвердителя ПДК на стабильность характеристик СПЭ после термического старения.

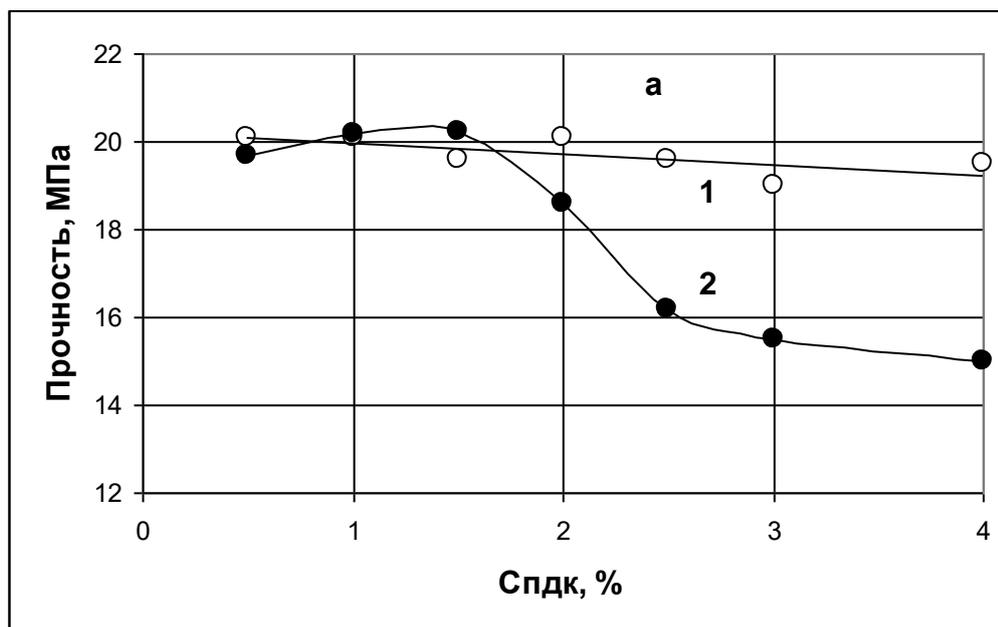
На рис. 13(а,б,в) приведены зависимости прочности, разрывной деформации и плотности сетки сшитого ПЭ 178-10К (стандартная система стабилизации) до и после старения (135°С, в течение 7 суток) от концентрации ПДК (0,5-4)%.

В диапазоне концентрацией ПДК 0,5-2% плотность сетки и механические свойства СПЭ слабо зависят от времени старения. При содержании перекиси более 2% наблюдается тенденция к снижению физико-механических свойств и значений плотности сетки в процессе старения. Однако и в этом случае отклонение показателей от исходных значений не превышает 25%, что удовлетворяет требованиям МЭК.

Между тем для повышения стабильности СПЭ при термическом старении не целесообразно увеличивать концентрацию ПДК более 2%, что согласуется с результатами работы [38]. Кроме того, при достаточно высоком содержании ПДК (3-4)%, возможно ухудшение электрофизических свойств кабельной изоляции [25].

Однако, как было показано ранее, 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% (рис. 13в).

В связи с этим, для обеспечения заданных значений плотности сетки (не менее $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) при одновременном снижении концентрации ПДК (до 2%) необходимо применение дополнительных катализаторов отверждения.



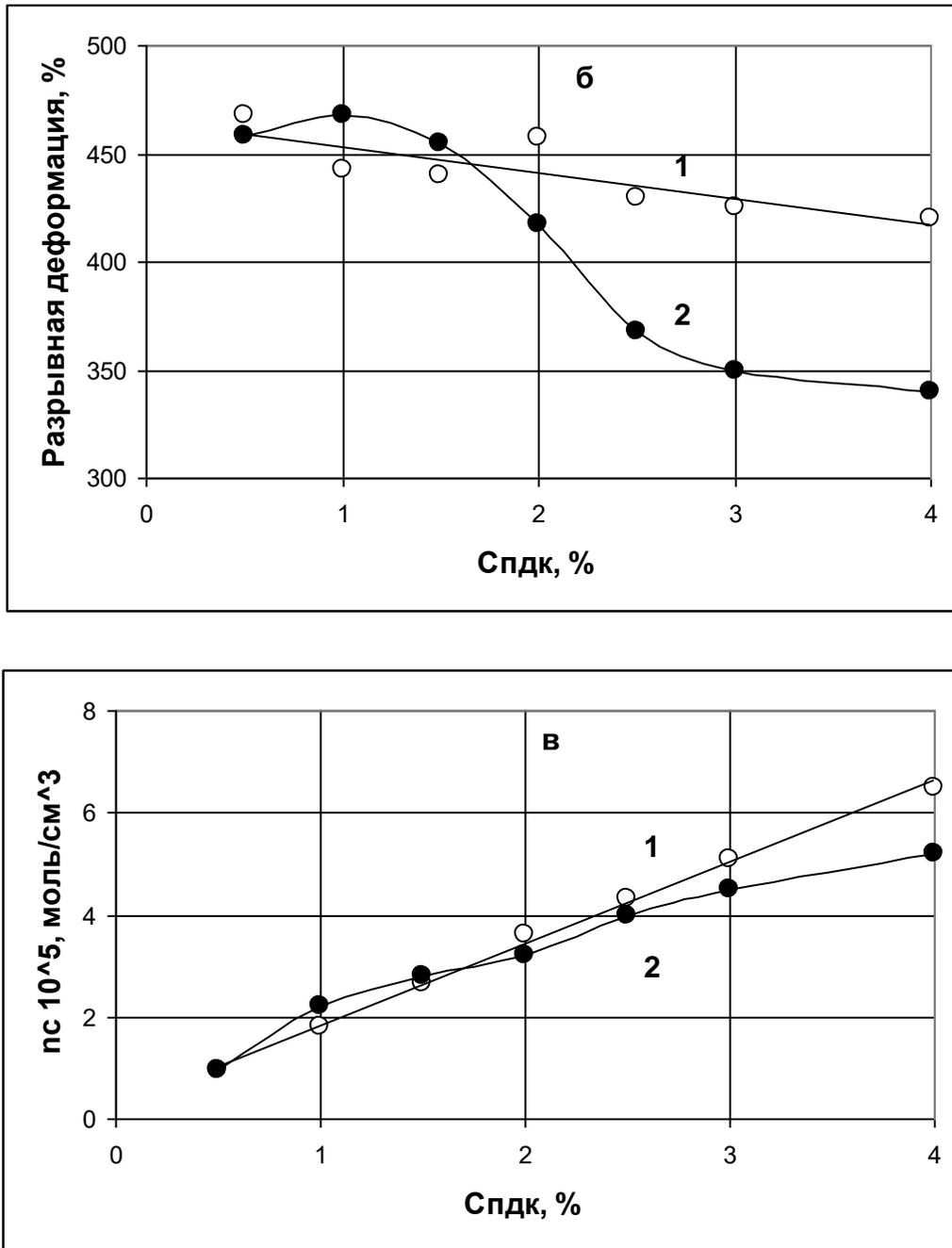


Рис. 3. 13. Зависимости прочности (а), разрывной деформации (б) и плотности сетки (в) от концентрации ПДК до (1) и после (2) старения.

3.2 Влияние олигоэфиракрилата на формирование структурно-механических свойств СПЭ

Известно, что главным недостатком пероксидного способа сшивания является высокая энергоемкость и недостаточная скорость процесса, требующая использования громоздких сшивающих модулей длиной 80-120 метров [139]. Кроме того, на предприятиях кабельной отрасли не всегда обеспечивается необходимая степень сшивки изоляции [140].

В ряде случаев при отверждении кабельной изоляции пероксидным или радиационным способами возникают проблемы с обеспечением необходимой степени сшивания, особенно для низкомолекулярных марок ПЭ (107, 108). Для обеспечения достаточной плотности сетки содержание перекиси должно быть около 3-4%, при котором возможно снижение электрофизических характеристик, прочности, стабильности при хранении и эксплуатации кабельной изоляции. Использование для повышения эффективности сшивания сенсбилизаторов типа ТГМ-3 с метакриловыми или аллильными группами не всегда дает хорошие результаты. Поэтому весьма важным представляется совершенствование системы отверждения и поиск новых добавок позволяющих при не всегда удовлетворительном качестве отечественного сырья обеспечивать необходимую степень сшивания и свойства кабельной изоляции. В связи с этим проведено исследование влияния добавок трехфункционального олигоэфиракрилата ТМП (триметилпропантриметакрилат), достаточно хорошо известного на западе [125-127], на свойства отечественного полиэтилена, сшитого пероксидным способом.

3.2.1 Влияние ОЭА на плотность сетки и свойства СПЭ

Необходимо было убедиться в эффективности влияния олигоэфиракрилатов, а также в возможности уменьшения содержания ПДК до 1-1,5%. В таблице 3.4 приведены значения плотности сетки и механических свойств при 130°C, и результаты заводского тестирования на тепловую деформацию при 200°C для эталонного образца ПЭ и образцов модифицированных 3% ТГМ-3 и ТМП.

Таблица 3.4.

Влияние природы олигоэфиракрилата на термомеханические свойства
ПЭ 178-10К сшитого ПДК (1%)

Система	200°C	130°C		
	ϵ_{15} , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$n_c \cdot 10^5$, моль/см ³
Исходная	360 разрыв	0,29	520	1,8
3% ТГМ-3	260 разрыв	0,39	420	2,45
3% ТМП	75	0,63	360	4,5

Эталонный образец и образец с добавкой ТГМ-3 разрушаются при 200°C. Тогда как при введении ТМП происходит увеличение плотности сетки и прочности, а деформация при 200°C удовлетворяет заданным требованиям (ниже 175%). Это указывает на эффективность использования олигоэфиракрилата ТМП в качестве модифицирующей добавки при сшивке ПЭ.

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

Отверждение композиции содержащей 3% олигоэфиракрилата (Т) и различное содержание перекиси дикумила проводили при 180°C в течении 30 минут.

Из анализа зависимости плотности сетки от содержания ТМП при 1% ПДК следует (рис. 3.14), что при концентрации олигоэфиракрилата более 3% существенного изменения плотности сетки не наблюдается - зависимость выходит на плато. Поэтому при малом содержании ПДК (1%) увеличение концентрации ТМП свыше 3% нецелесообразно.

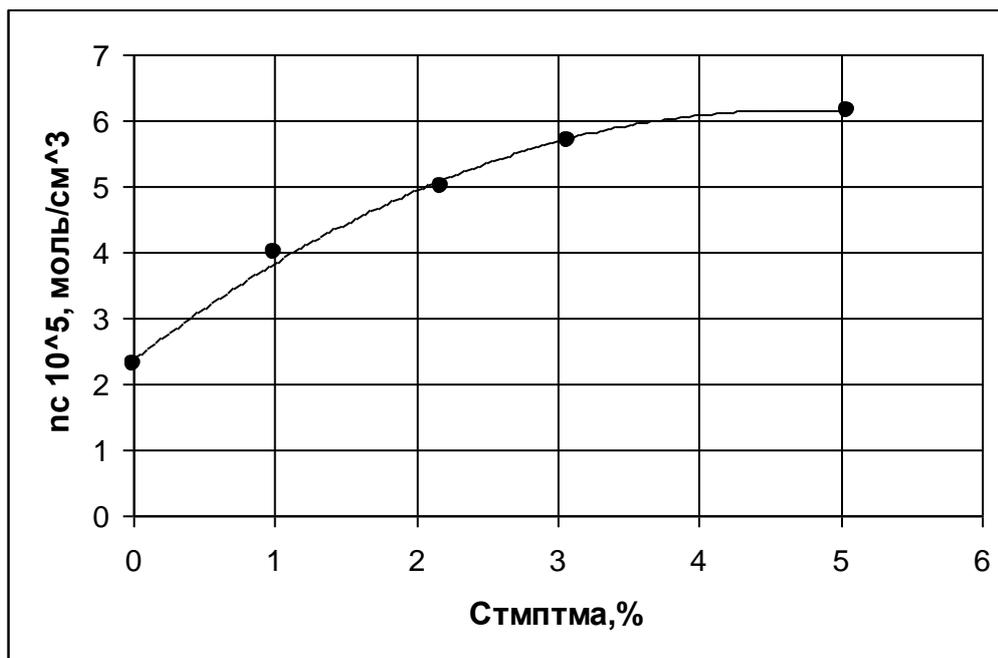
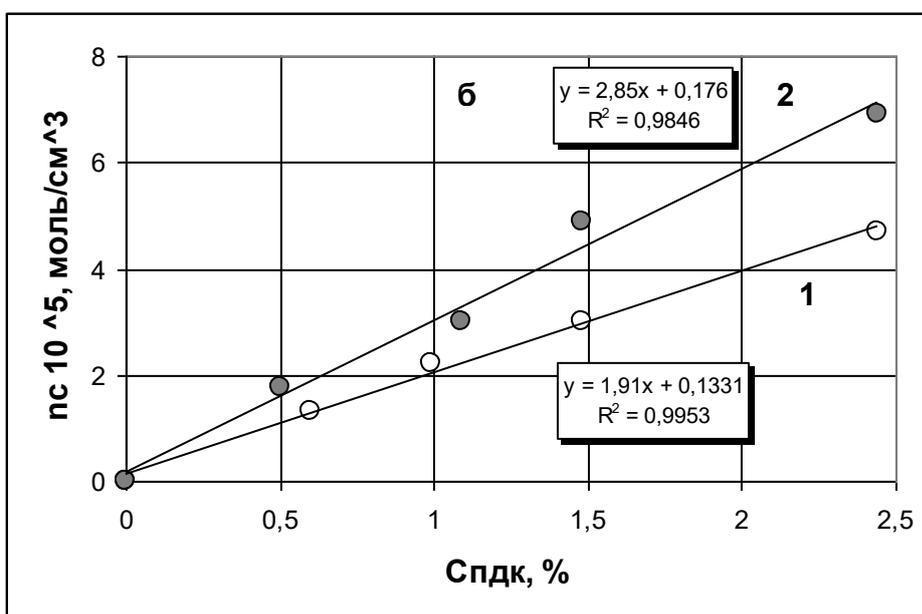
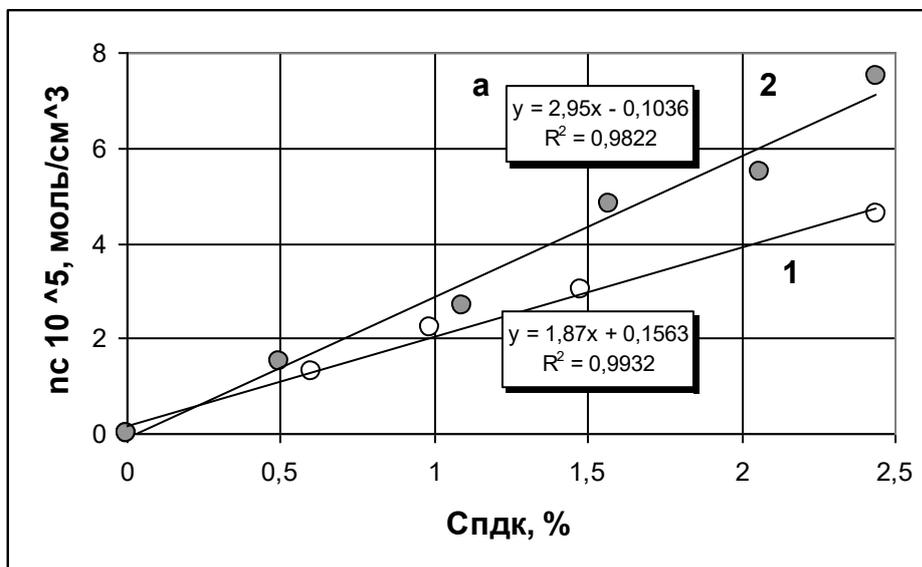
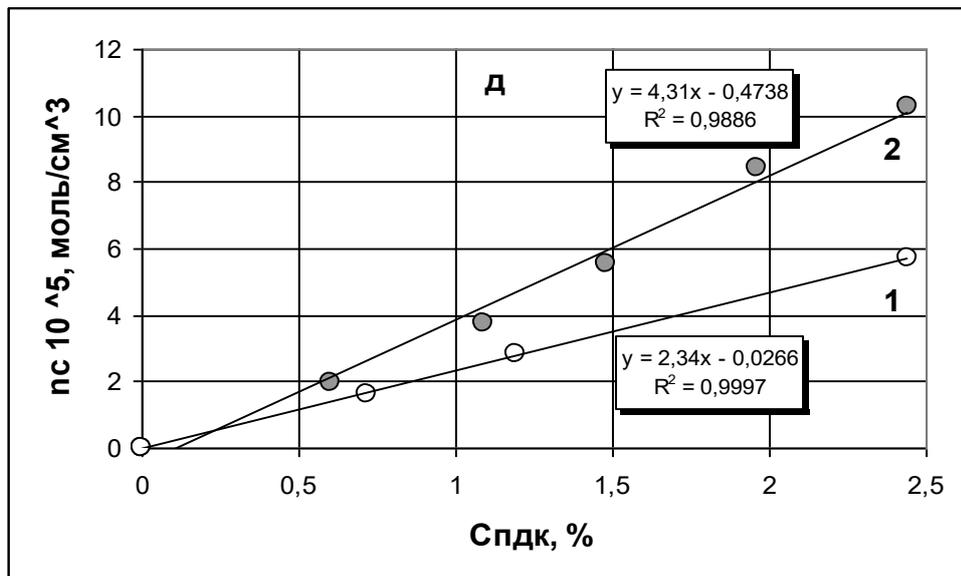
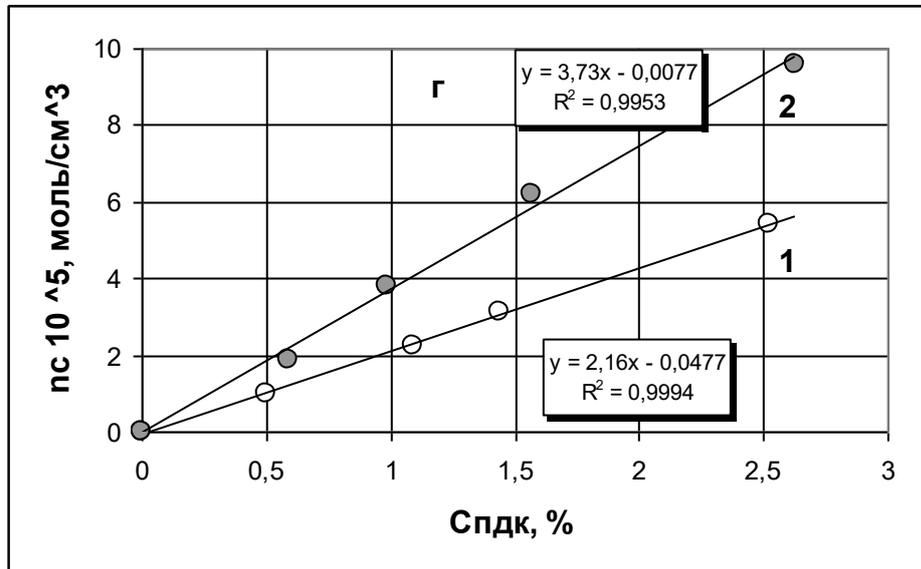
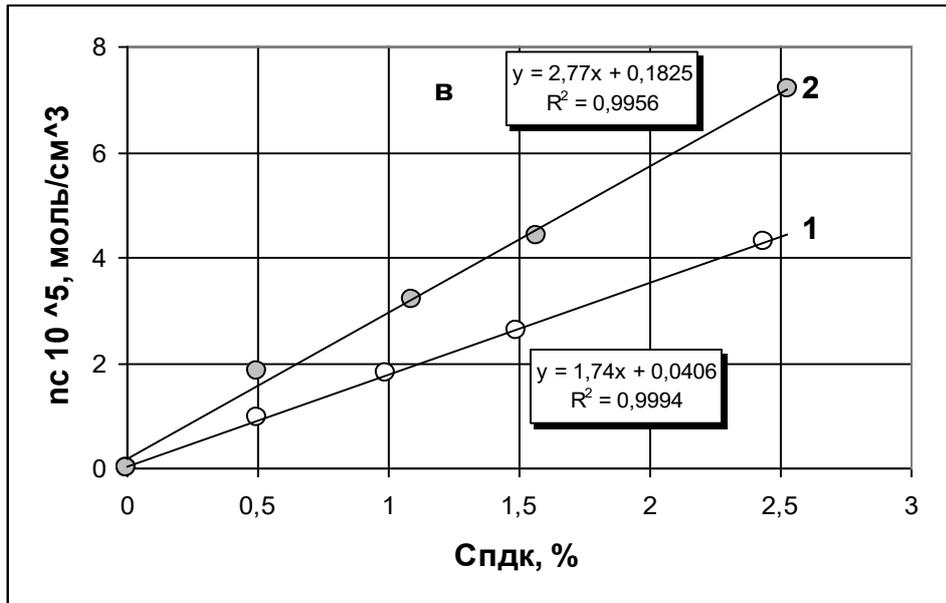


Рис.3.14. Зависимость плотности сетки ПЭ 102-10К от содержания ТМП при ПДК-1%.

На рис. 3.15(а,б,в,г,д,е) приведены зависимости плотности сетки от концентрации ПДК для композиций с добавкой 3% ТМП (2) и без нее (1) для полиэтиленов различных кабельных марок.





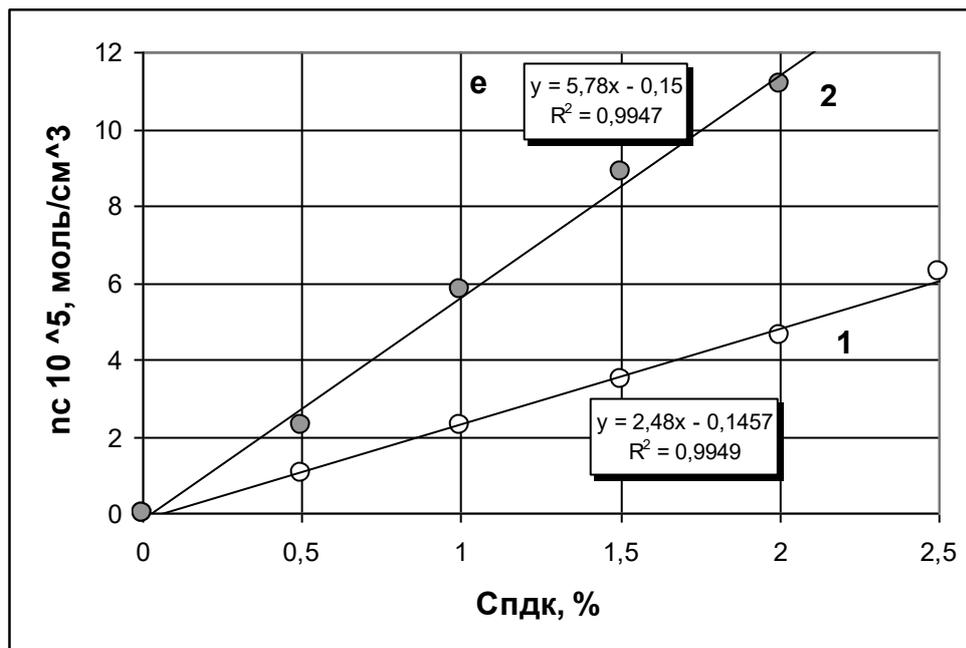


Рис. 3.15. Зависимости плотности сетки от концентрации перекиси дикумила для композиций с добавкой ТМП (2) и без нее (1) для полиэтиленов ПЭ 108 (а), ПЭ 107-02К(б), ПЭ 107-10К(в), ПЭ 178-10К(г), ПЭ 153-02К(д), ПЭ 102-10К(е).

Видно, что при содержании ПДК до 2-2,5% зависимости имеют практически линейный характер. При введении ТМП значение углового коэффициента существенно возрастает, что свидетельствует о повышении эффективности сшивания. Значения углового коэффициента зависимостей $p_c=f(\text{Спдк})$ одновременно зависят от содержания отвердителя ПДК и модификатора - ТМП. Причем в диапазоне до 3% ТМП сохраняется практически линейный характер зависимости углового коэффициента от содержания ТМП (рис. 3.16).

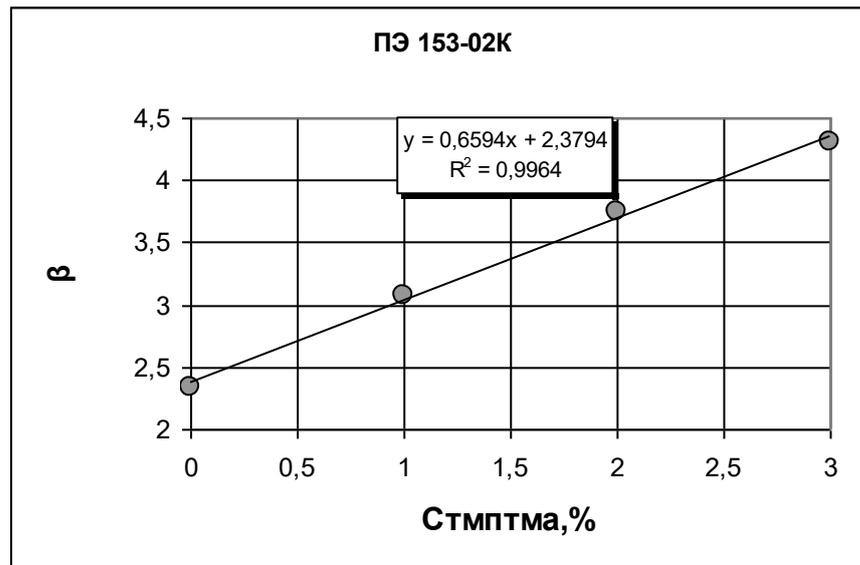


Рис. 3. 16. Зависимость углового коэффициента зависимости $n_c=f(\text{СПДК})$ от содержания ТМП для ПЭ 153-02К.

Поэтому, для ориентировочной оценки плотности сетки СПЭ в зависимости от содержания ПДК и модификатора ТМП в исследованном диапазоне их концентраций можно использовать 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 3.5 для различных марок ПЭ, отличающихся значением ПТР.

Таблица 3.5

Значения коэффициентов B_1 и B_2 различных марок ПЭ

Марка ПЭ	ПТР, 190°C, 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

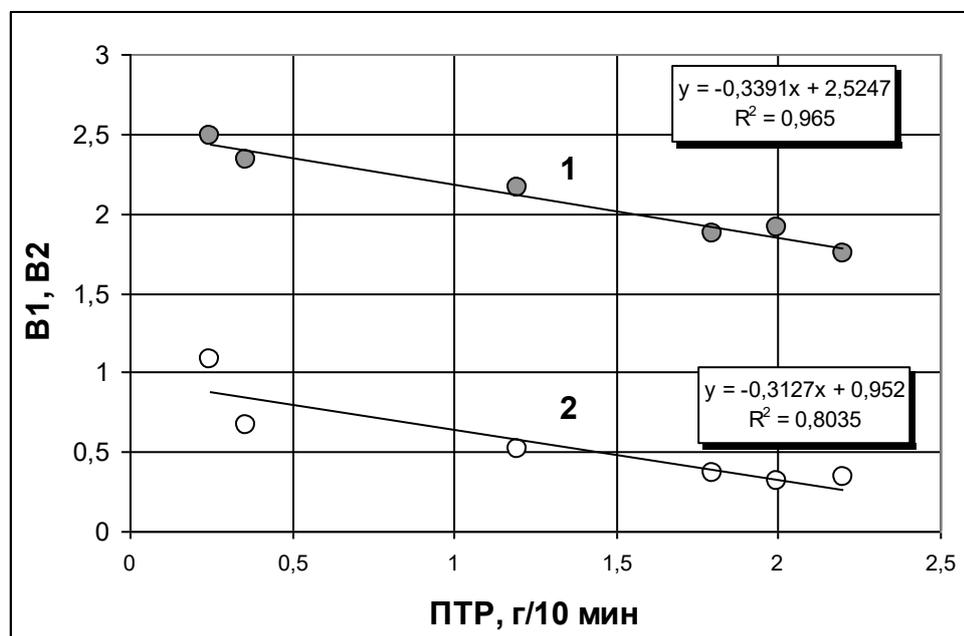


Рис. 3.17. Зависимость коэффициентов уравнения $\rho_s = (B_1 + B_2 \cdot C_T) \cdot C_{ПДК}$ от показателя ПТР для различных марок ПЭ.

Видно (рис. 3.17), что с уменьшением ПТР (т.е. ростом средней молекулярной массы ПЭ [134]) значения коэффициентов V_1 и V_2 возрастают, что свидетельствует о повышении эффективности сшивания. Полученные данные позволяют регулировать значения плотности сетки СПЭ путем одновременного изменения содержания отвердителя – ПДК и модификатора ТМП, с учетом влияния ПТР исходного ПЭ. При этом появляется возможность снижения концентрации ПДК ниже 2%.

Например, для ПЭ 108 и ПЭ 107-02К значения плотности сетки не менее $(4-5) \cdot 10^{-5}$ моль/см³ в присутствии 3% ТМП обеспечиваются при 1,5% ПДК. Вместе с тем для высокомолекулярных марок ПЭ 153-02К и ПЭ 102-10К концентрация перекиси может быть уменьшена до 1%.

3.2.3 Влияние ТМП на кинетику отверждения полиэтилена при пероксидном сшивании

На рис. 3.18, приведена зависимость плотности сетки и степени отверждения ПЭ 153-02К от температуры для образцов с 1,5% ПДК без добавки (1) и с 3% ТМП (2), при 150⁰С. Видно, что помимо увеличения плотности сетки в присутствии ТМП наблюдается существенное (в 2 раза) ускорение процесса отверждения.

На основании зависимостей плотности сетки от времени отверждения в широком диапазоне температур (130-170⁰С) (рис.3.19) построены зависимости степени отверждения ($\beta = n_{c \text{ max}} / n_{c \text{ тек}}$) от времени (рис. 3.20) и для каждой температуры при шаге $\Delta\beta = 0,05-0,1$ проведена оценка значений «констант трансформации» - $K_T = t_{150} / t_T$ [143]. На основании средних значений K_T проведена оценка «кажущейся» величины энергии активации процесса отверждения (рис. 3.21).

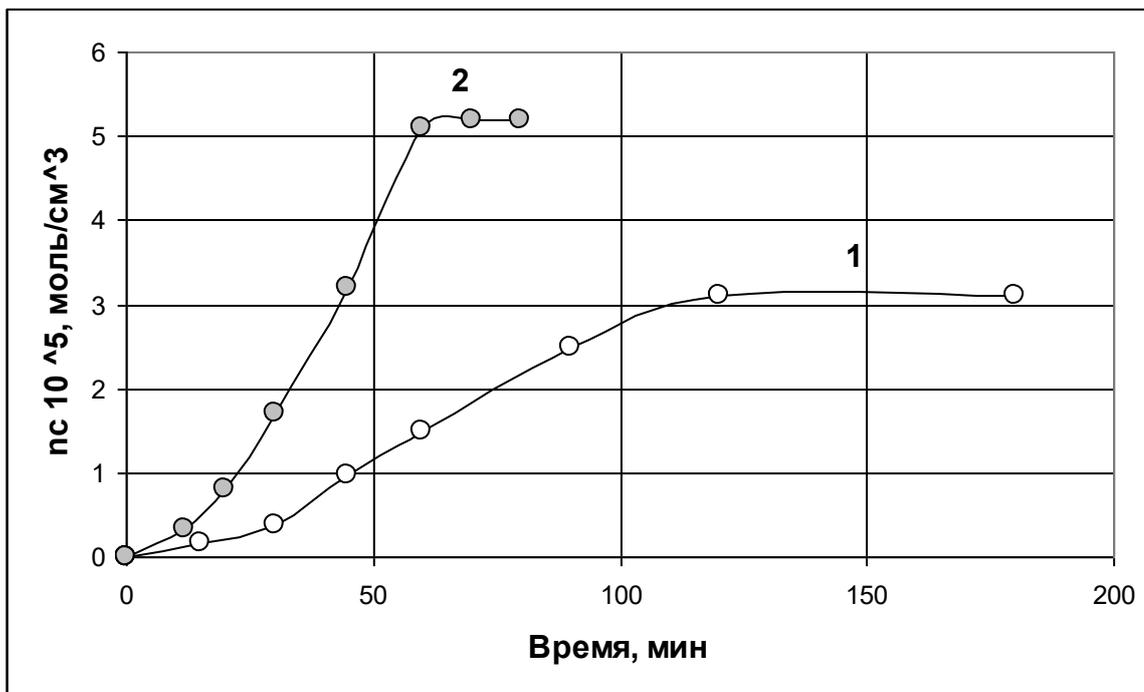
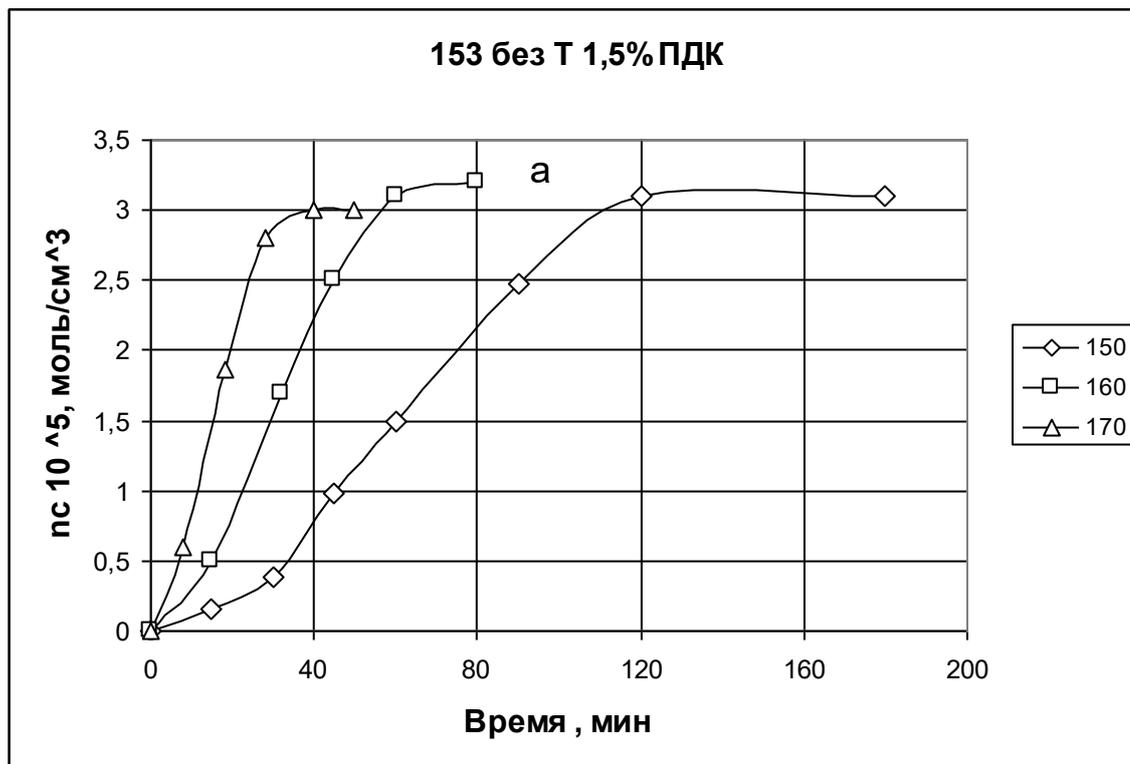


Рис. 3.18. Зависимость плотности сетки от времени отверждения (1,5% ПДК) при 150°C для ПЭ 153-02К без добавки (1) и с 3% ТМП (2).



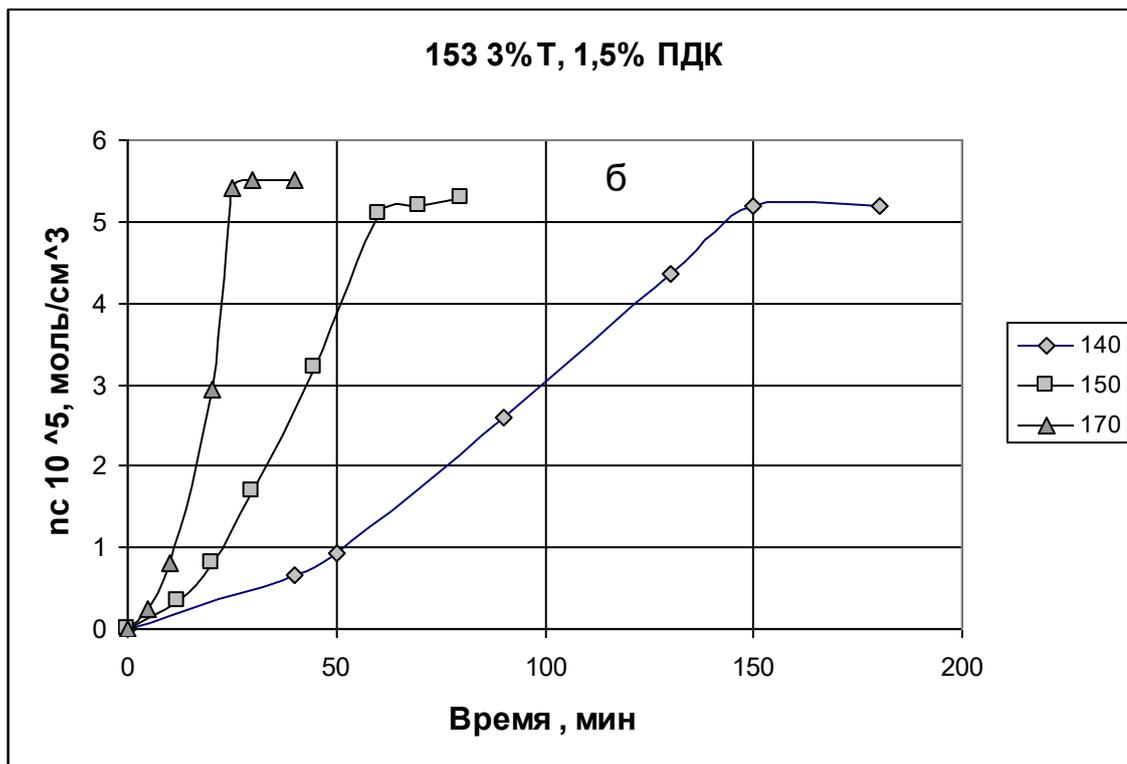
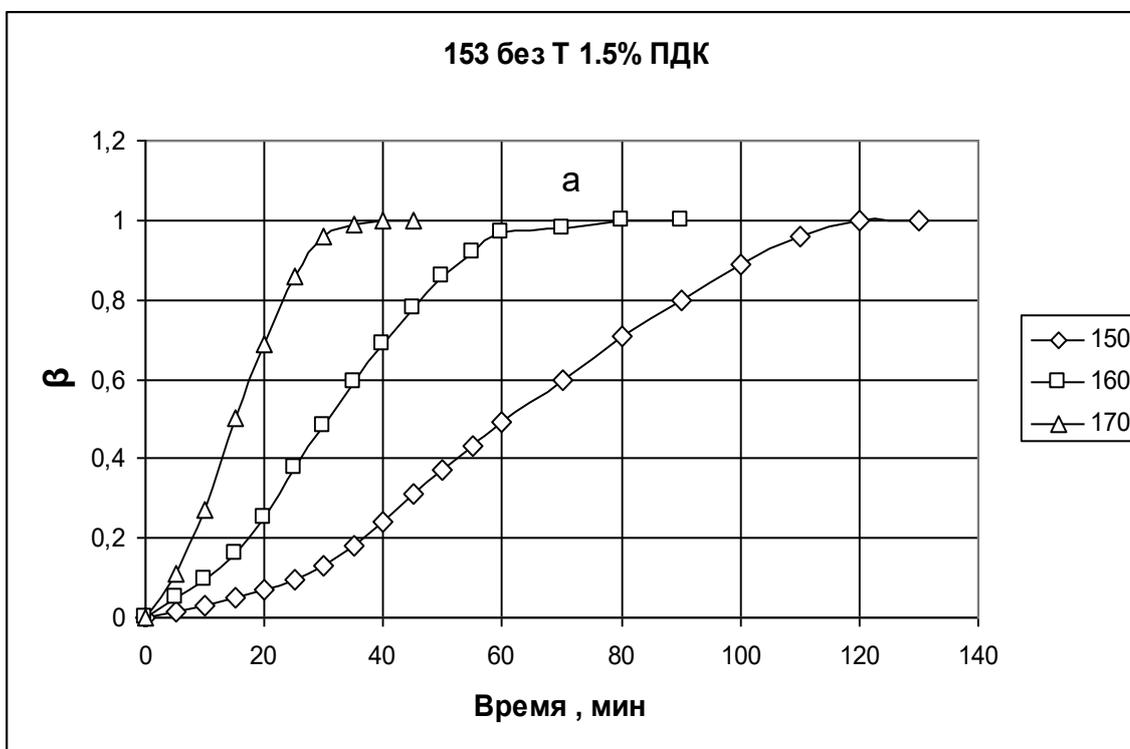


Рис. 3. 19. Зависимость величины плотности сетки от времени отверждения для ПЭ-153-02К в широком диапазоне температур без ТМП (а) и с 3% (б).



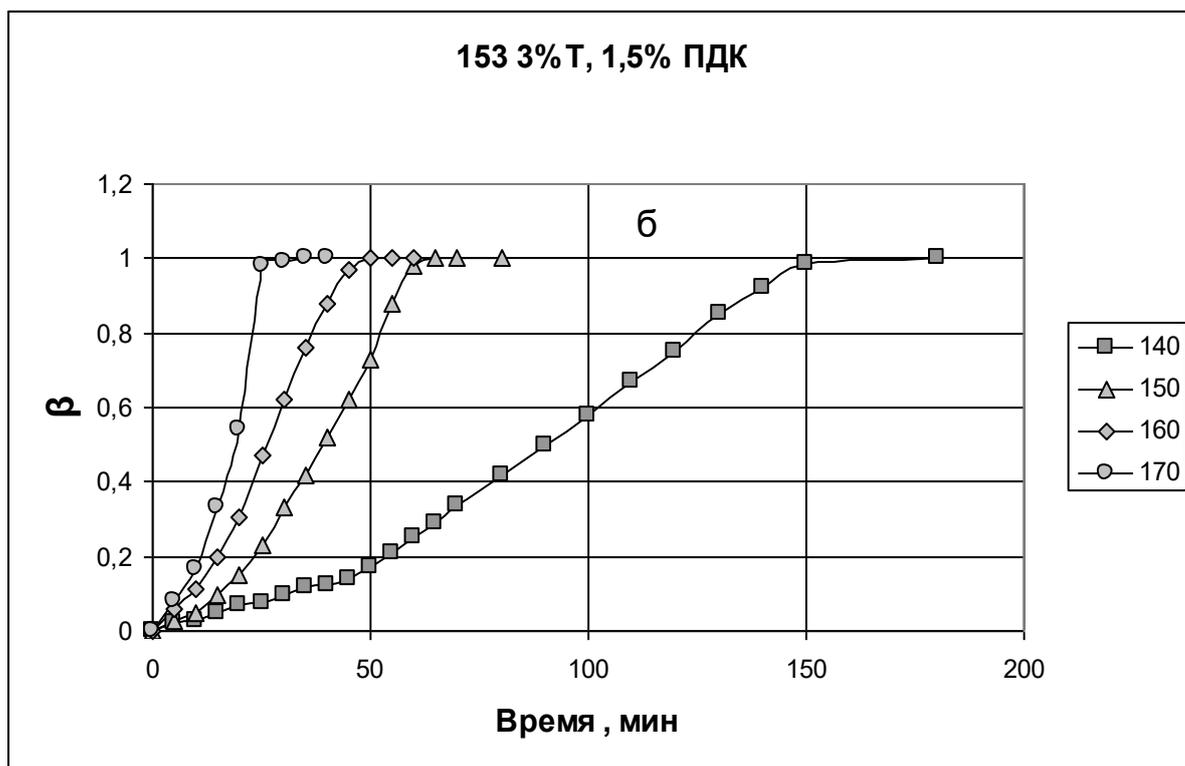


Рис. 3.20. Степени отверждения от времени для ПЭ 153-02К в широком диапазоне температур без ТМП (а) и с 3% (б).

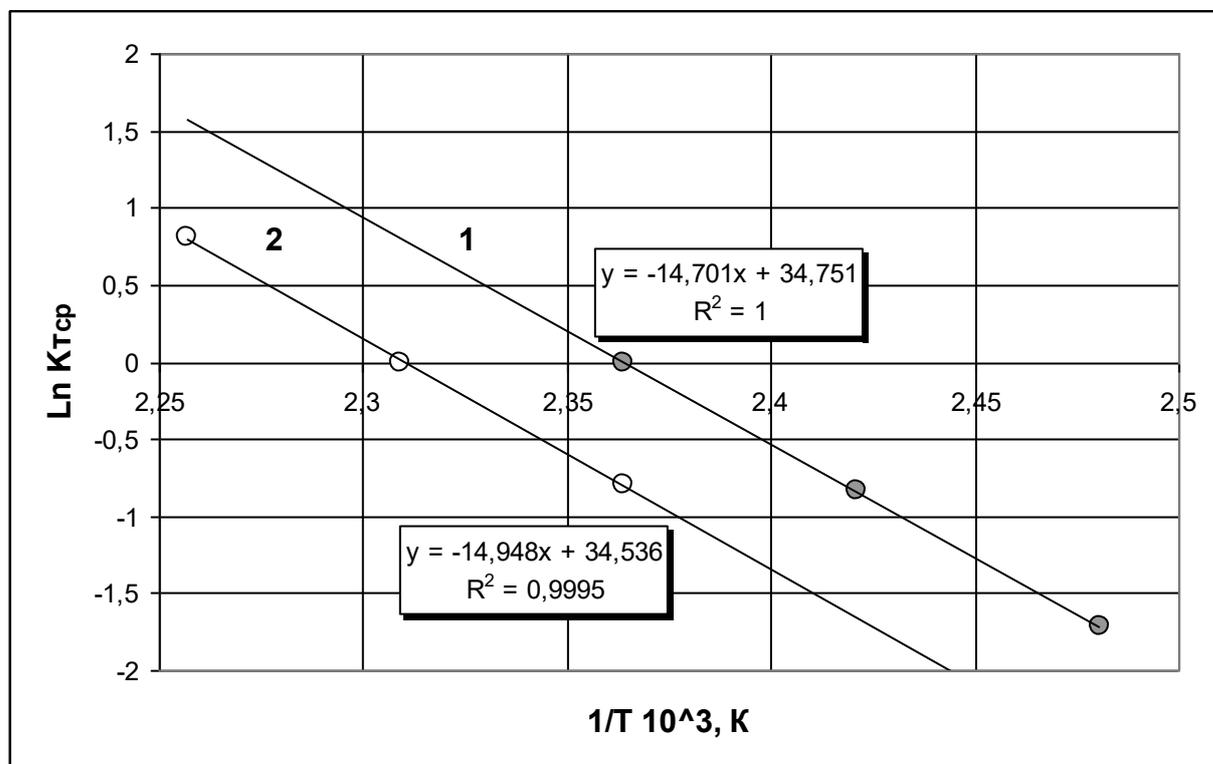


Рис. 3.21. Зависимость среднего значения коэффициента трансформации от обратного значения температуры в полулогарифмических координатах для ПЭ 153-02К, без ТМП (1) и с 3% (2).

Для композиции без добавки и с 3% ТМП значения энергии активации оказались достаточно близки между собой и составили 124,6 и 122 КДж/моль соответственно. На основании полученных данных по уравнению:

$$d\beta/d\tau = K^0 \exp(-U/RT) f(\beta)$$

с помощью программы, разработанной ФЦДТ "Союз"[143], проведен расчет времени отверждения при различных температурах.

Расчетные и экспериментальные значения времени отверждения достаточно хорошо совпадают и описываются общей зависимостью от температуры (рис. 3.22).

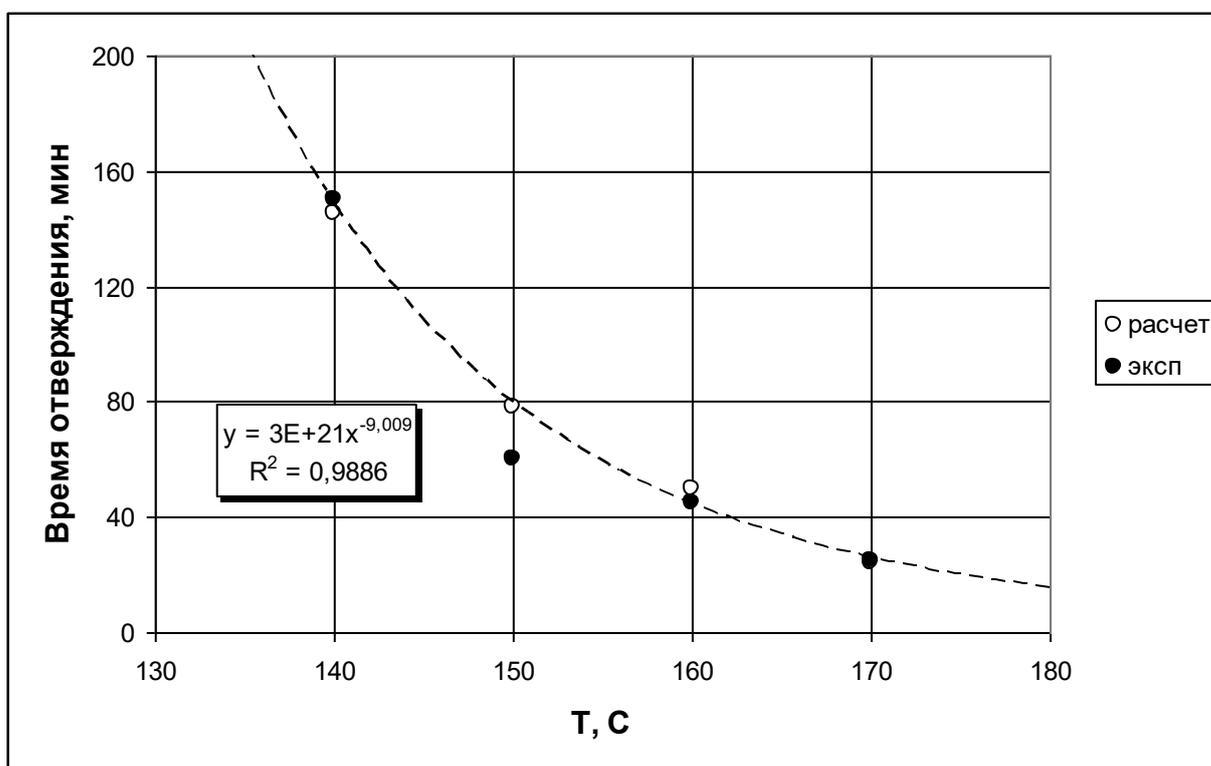


Рис. 3.22. Зависимость времени отверждения от температуры ПЭ 153-02К (1,5% ПДК, 3% ТМП).

Время отверждения при различных температурах композиции с 3% ТМП (рис. 3.23) в 1,3 - 2 раза выше, чем без него, что позволяет существенно повысить производительность отверждения кабельной изоляции.

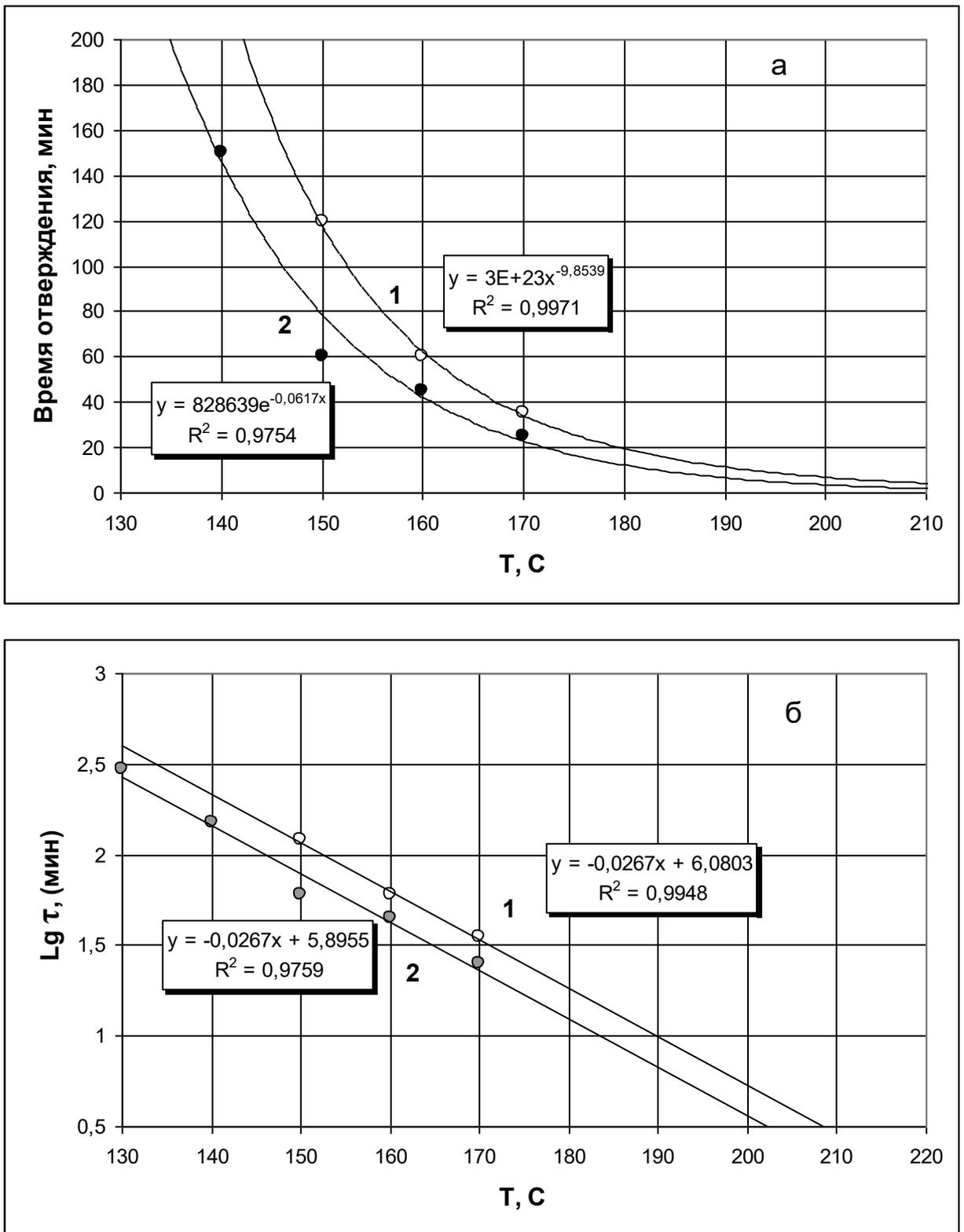


Рис. 3.23. Зависимости времени отверждения от температуры в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах для ПЭ 153-02К без добавки (1) и с 3% ТМП (2).

Сшивание кабельной изоляции в производственных условиях проводится в термокамере при 250-280°C на выходе из экструдера. Время полного отверждения при этих температурах составляет 10-20с.

3.3 Влияние сополимеров этилена на свойства сшивающихся полиолефиновых композиций, модифицированных ТМП

Главным недостатком использования ПФМ, в том числе ТМП, в качестве со-агентов сшивки является то, что благодаря своей высокой полярности они обладают низкой термодинамической совместимостью с неполярными полиолефинами, такими как ПЭ [127].

Ограниченная совместимость ПФМ приводит к их экссудации (выпотеванию) из полиолефиновой матрицы, что делает невозможным длительное хранение и транспортировку сшивающейся композиции до завода изготовителя, а так же нарушает нормы экологической безопасности.

Помимо экссудации, при ограниченной совместимости ПФМ и полимера, сенсибилизатор крайне плохо усредняются в полимерной матрице (рис. 1.21). Большинство молекул ПФМ образуют агломераты, которые вместо образования пространственной химической сетки с фрагментами макромолекул полимера, способны лишь к процессу полимеризации друг с другом. Лишь малая часть молекул ПФМ, вследствие статистической вероятности распределения, способна к образованию пространственной сетки или к образованию новых свободных концов цепи [127]. Это может привести к снижению эффективности процесса отверждения и, как следствие, к ухудшению эксплуатационных свойств изделий. Поэтому, при использовании полифункциональных мономеров в качестве со-агентов сшивки особую актуальность приобретает решение проблемы их термодинамической совместимости с полиолефиновой матрицей.

Как было показано выше (рис. 3.18), при отверждении композиции сразу после смешения компонентов, введение 3% ТМП заметно ускоряет процесс сшивания ПЭ в присутствии 1,5-2% ПДК и способствует увеличению плотности пространственной сетки.

Однако неотвержденная система ПЭ с ТМП нестабильна во времени хранения. Если проводить отверждение спустя некоторое время после смешения, величина плотности сетки уменьшается и через 20 суток приближается к значению для композиции без ТМП. Одновременно фиксируется выделение капель жидкости на поверхности образцов – экссудация (КТДУ оцениваемая «методом пятна» увеличивается до значения 1,4 таблица 3.6).

Таблица 3.6

Влияние времени хранения перед отверждением на свойства композиции (ПЭ-108; 3%ТМП; 1%ПДК).

Время хранения до отверждения, сутки	$\rho_c \cdot 10^5$, моль/см ³	КТДУ
-	4,5	-
5	3,8	1,08
10	2,9	1,14
20	2,0	1,4
ПЭ+1%ПДК	1,8	-

Это свидетельствует о явной термодинамической несовместимости ТМП с ПЭ и практически полной экссудацией его из системы. Для предотвращения этого нежелательного явления и повышения термодинамической стабильности предлагается ввести в систему дополнительный полимер – совместитель, обладающий с одной стороны достаточно хорошим средством к ТМП, а с другой - умеренной совместимостью с полиэтиленовой матрицей.

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). Согласно данным [144] сополимеры СЭВА совместимы с ПЭ в количестве до 20%. С другой стороны, имеются сведения [145], что совместимость СЭВА различных марок с ПЭ достаточно низкая и составляет всего 2-10% даже при повышенной температуре (100°C).

Для экспериментальной проверки совместимости ПЭ и СЭВА предпринята попытка использования метода ДСК. Измерения проводились в режиме нагрев-охлаждение $-20^{\circ}\text{C} - +150^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.24 и 3.25). При этом регистрировали изменение температуры и энтальпии плавления – кристаллизации (табл. 3.7). В качестве примера явно несовместимой системы использовали комбинированный образец – «сендвич», состоящий из двух отдельных слоев ПЭ-108 и СЭВА – 118.

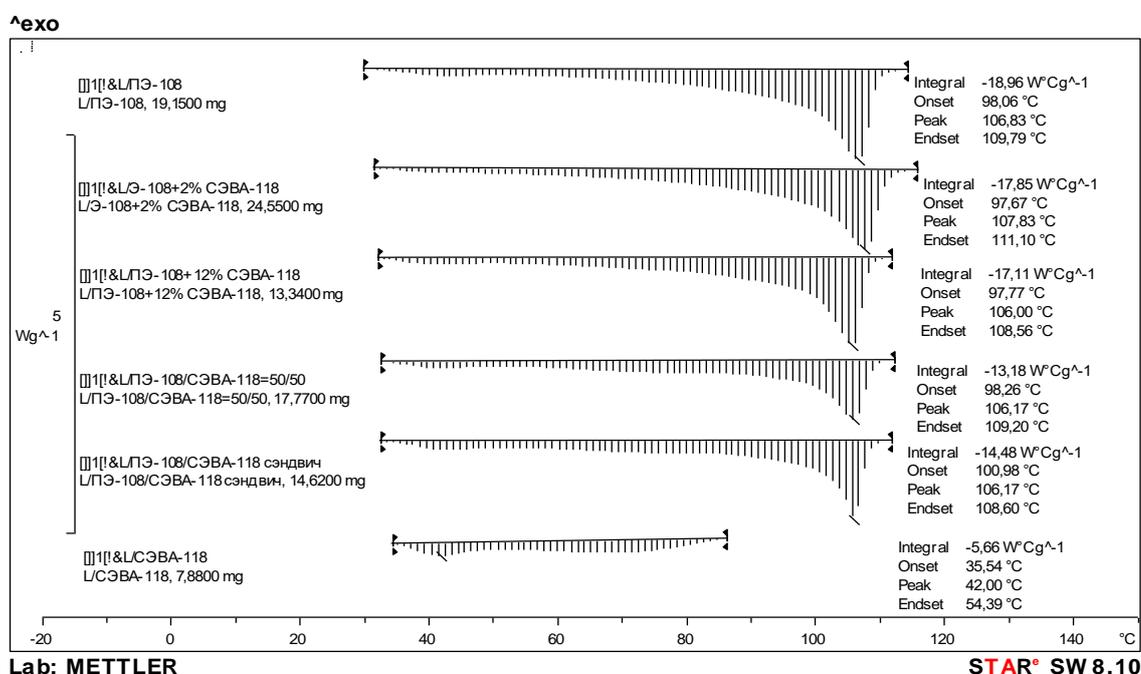


Рис. 3.24. Диаграмма ДСК в режиме нагрев для ПЭ-108 (1), его смесей с СЭВА-118: 2% (2), 12% (3), 50% (4,5 – «сендвич») и СЭВА-118 (6).

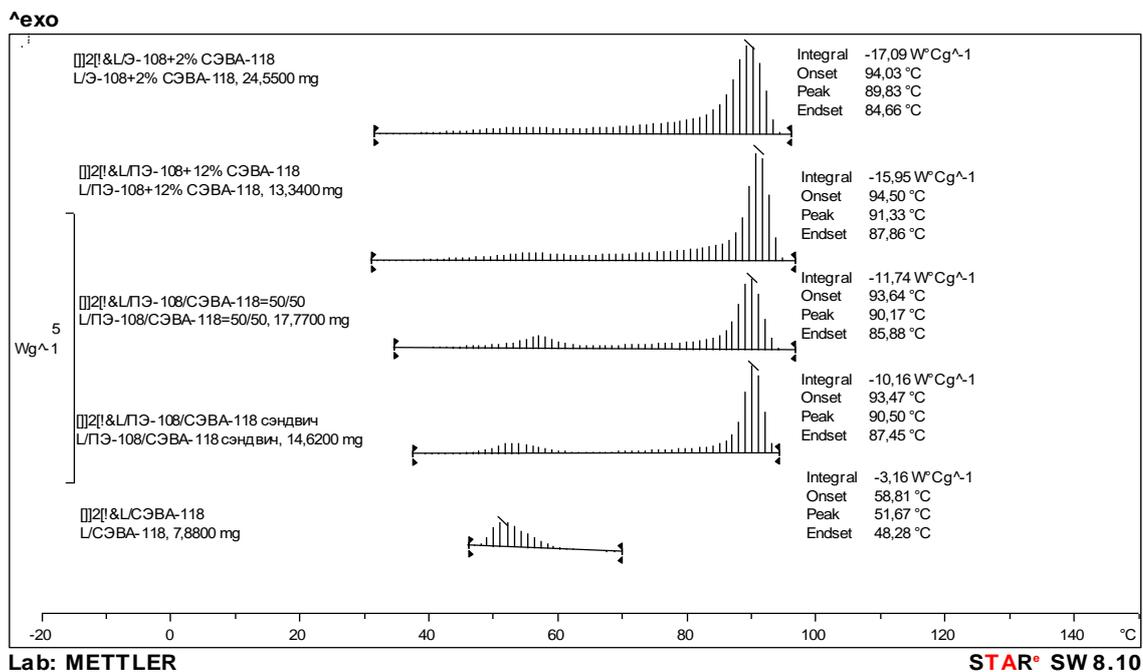


Рис. 3. 25. Диаграмма ДСК в режиме охлаждения для ПЭ-108 (1), его смесей с СЭВА-118: 2% (2), 12% (3), 50% (4,5 –«сэндвич») и СЭВА-118 (6).

Таблица 3.7

Данные ДСК для композиций ПЭ-108 с СЭВА-118

Содержание СЭВА-118, %	Нагрев (-20÷150) °C		Охлаждение после нагрева (150÷ -20) °C			
	T, °C	-ΔH, Дж/г	T ₁ , °C	ΔH ₁ , Дж/г	T ₂ , °C	ΔH ₂ , Дж/г
0	106	113				
2	106	103	92	110		
12	105	102	93	104		
50	105	81	91	80	57	7,0
50 «сэндвич»	105	85	92	86	52	7,8
100	41	39			52	20

В режиме нагрева увеличение содержания СЭВА-118 в смеси с ПЭ приводит к закономерному снижению энтальпии плавления и практически не влияет на температуру максимума плавления ПЭ. Из-за размытого характера диаграммы ДСК слабый пик СЭВА-118 (около 40 °С) не проявляется. Это не позволяет сделать вывод о совместимости двух полимеров.

В режиме охлаждения только при 50% СЭВА-118 отчетливо наблюдается характерный для него пик кристаллизации. При меньших концентрациях СЭВА-118 этот пик не проявляется, что может служить подтверждением совместимости компонентов

Из сопоставления данных для образцов (50% СЭВА-118) полученных высокотемпературным смешением и комбинацией двух пластин («сендвич») следует, что для последнего несколько выше значения энтальпии кристаллизации первого и второго максимумов, а температура низкотемпературного максимума соответствует максимальной температуре кристаллизации индивидуального СЭВА-118. Для образца 50% СЭВА-118 полученного при смешении температура кристаллизации для низкотемпературного максимума повышается на 5 °С, что связано, видимо с частичной сокристаллизацией СЭВА с ПЭ и может служить косвенным подтверждением совместимости двух полимеров.

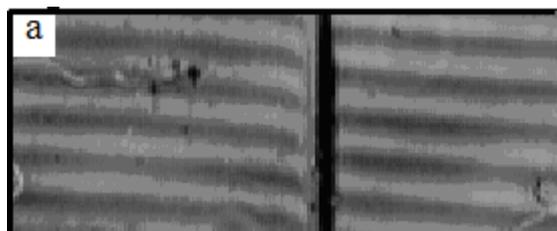
Для предварительной оценки совместимости полимеров с ТМП провели сопоставление параметров растворимости, рассчитанных по методу Аскадского [136, 137, Приложение 1] (табл. 3.8).

Значения параметров растворимости компонентов

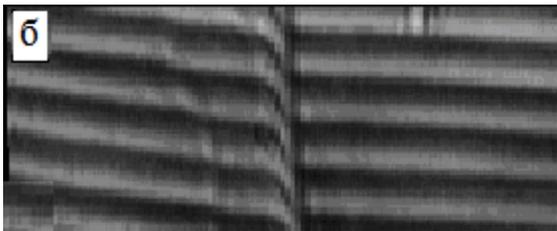
Компонент	δ , (МДж/м ³) ^{-1/2}	$\delta_{\text{ТМП}} - \delta_{\text{ПОЛ}}$, (МДж/м ³) ^{-1/2}
ПЭ	16,1	4,7
СЭВА 11306-075	16,5	4,3
СЭВА 11808-340	17,0	3,8
TSEV 2113	17,1	3,7
ТМП	20,8	-

Разница между параметрами растворимости ТМП и полимерами ПЭ, СЭВА 113 больше порогового значения 4.0, что свидетельствует о явной несовместимости компонентов [137]. Для более полярных сополимеров СЭВА 118 и TSEV 2113 (28% ВА) разность $\delta_{\text{ТМП}} - \delta_{\text{ПОЛ}}$ меньше значения 4.0, что указывает на возможность совместимости компонентов. Однако заключение об уровне их совместимости с ТМП требует проведения специальных исследований.

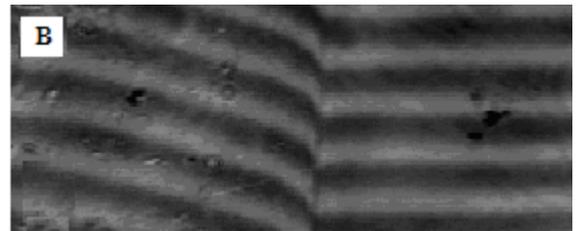
Из анализа интерферограмм для ПЭ, СЭВА 118 и TSEV 2113 с ТМП следует (рис. 3.26), что для сополимеров наблюдается некоторое искривление полос в области взаимодействия с ТМП, что свидетельствует об их ограниченной совместимости.



ПЭ – ТМП.



СЭВА-118 – ТМП



2113 - ТМП

Рис. 3.26. Интерферограммы взаимодиффузии ПЭ (а), СЭВА 118 (б) и TSEV 2113 (в) с ТМП.

Однако малое отличие показателей преломления сополимеров (1,49) и ТМП (1,47) не позволяет провести точную количественную оценку уровня совместимости. В связи с этим для полуколичественной оценки совместимости использован технический метод оценки КТДУ. С увеличением содержания полярных звеньев винилацетата в СЭВА его совместимость с ТМП закономерно повышается (рис. 3.27).

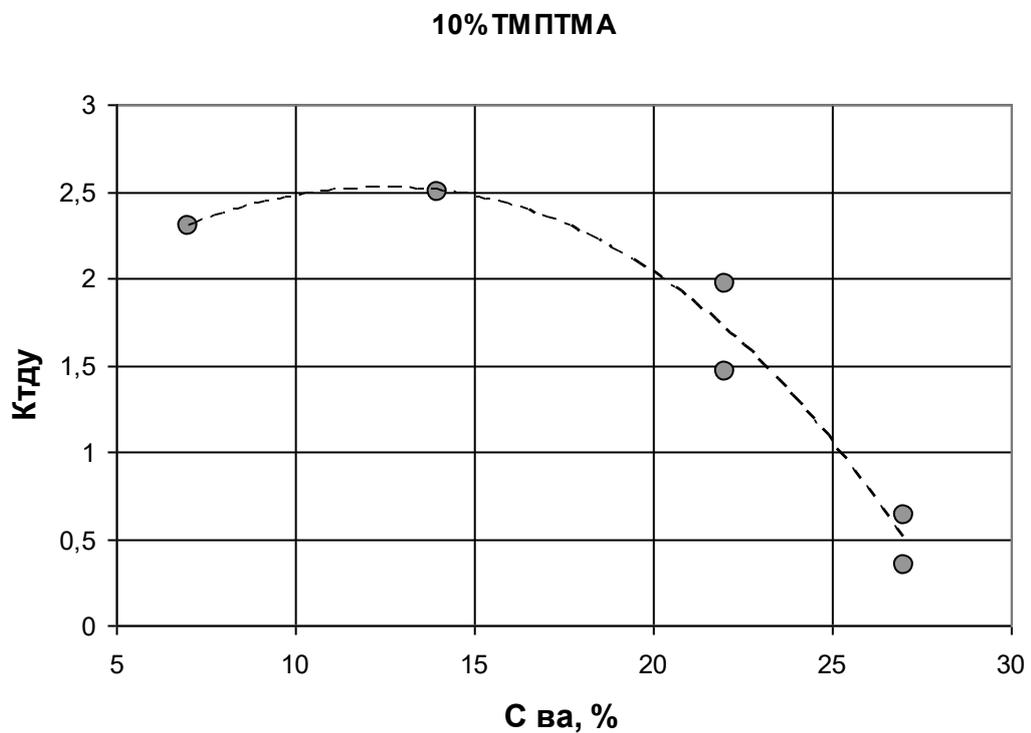


Рис.3.27. Зависимость КТДУ от содержания звеньев винилацетата в сополимерах СЭВА при 10 % ТМП.

Таблица 3.9

Совместимость сополимеров с ТМП.

Марка	КТДУ		
	10	20	30
ТМП,%	10	20	30
СЭВА- 118 (28% ВА)	0,8	1,2	3,1
TSEV 2113 GB (28% ВА, 0,8% МА)	нет пятна	нет пятна	2,76

Для СЭВА-118 и TSEV 2113 удовлетворительная совместимость (КТДУ < 1,2) наблюдается при содержании ТМП не более 20% (табл. 3.9).

СЭВА-118 и ТМПТМА 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.

При одновременном введении компонентов (10% СЭВА-118 и 3% ТМП) в расплав полиэтилена отмечалось незначительное выделение со-агента сшивки (КТДУ = 1,16). При введении ТМП и TSEV 2113 в виде предварительно изготовленного 20% концентрата в сополимерах система является термодинамически устойчивой – пятна на подложке не фиксировались. Поэтому второй способ введения является более привлекательным.

На рис. 3.28 приведены зависимости плотности сетки отвержденных композиций (2% ПДК) от содержания сополимеров СЭВА-118 и TSEV 2113, а также композиций с 3% ТМП, введенного при одновременном смешении всех компонентов и в виде концентрата в сополимерах.

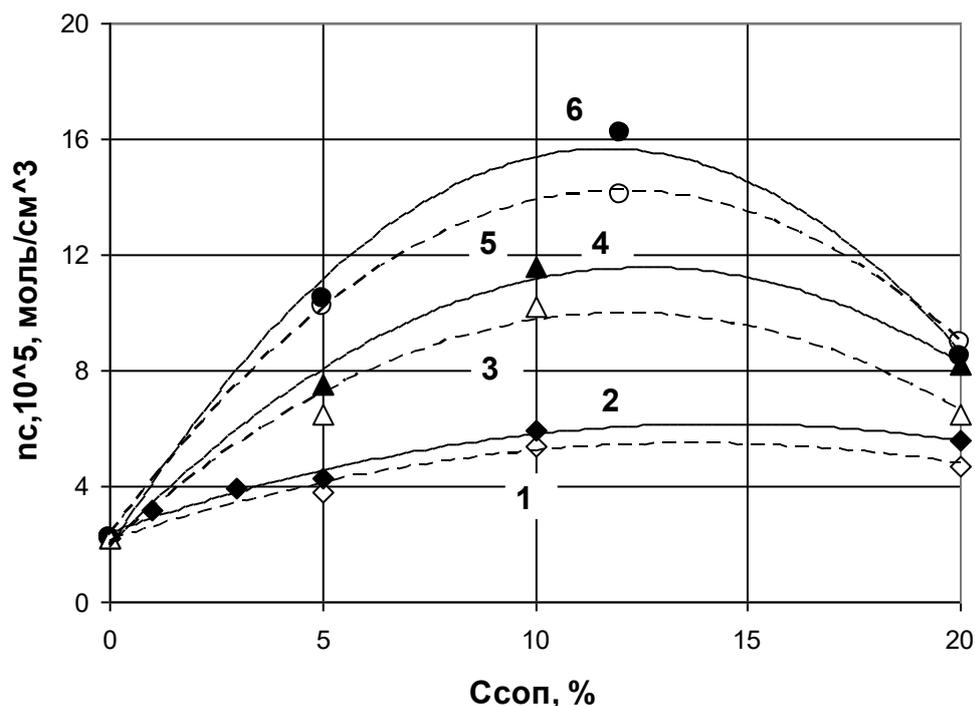


Рис. 3.28. Зависимости плотности сетки ПЭ-108 (2% ПДК) от содержания СЭВА-118 (1,3,5) и TSEV 2113 (2,4,6), для индивидуальных сополимеров (1,2) и композиций с 3% ТМП (4-6) при одновременном смешении компонентов (3,4), и вводе ТМП в виде концентрата в сополимерах (5,6).

Введение сополимеров в количестве до 10% приводит к увеличению плотности сетки более чем в 2 раза по сравнению с исходным ПЭ, видимо благодаря их более высокой реакционной способности с перекисными радикалами [108]. При одновременном введении в ПЭ сополимеров и ТМП плотность сетки резко возрастает. Причем при введении ТМП в виде концентрата в сополимерах плотность сетки заметно выше, чем при одновременном смешении всех компонентов в расплаве, видимо вследствие его более однородного распределения [127].

Подтверждением более однородного распределения ТМП в ПЭ в присутствии сополимеров могут служить данные по оптической плотности (мутности) сшитых композиций. При нагревании мутность вначале уменьшается вследствие плавления кристаллитов и при температуре выше

120°C выходит на плато (рис. 3.29). Из данных таблицы (табл. 3.10) следует, что значения мутности композиций для ПЭ и отвержденных композиций с ТМП в присутствии сополимеров достаточно близки между собой. Тогда как для композиции ПЭ-ТМП мутность значительно выше, видимо вследствие повышенного светорассеяния на сшитых агломератах ТМП.

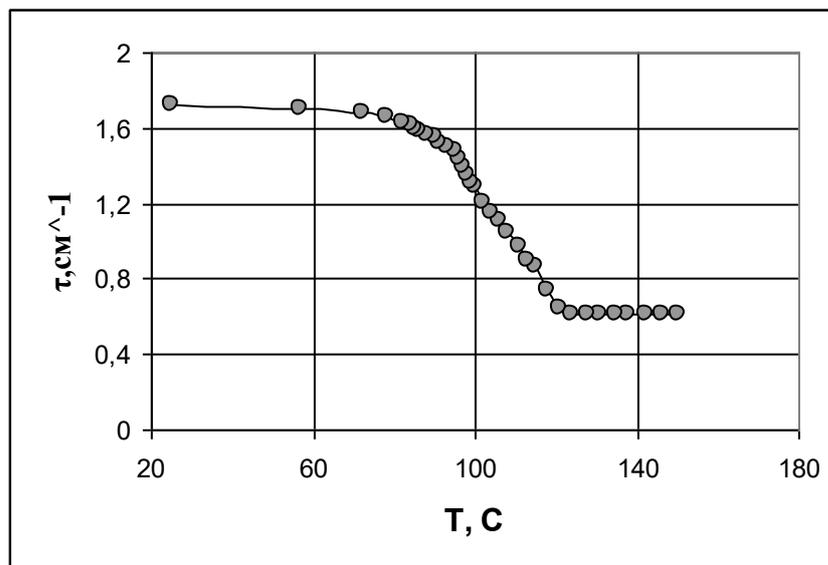


Рис. 3.29. Типичная зависимость мутности отвержденной системы для ПЭ + ПДК (2%) от температуры.

Таблица 3.10

Значения плотности сетки и мутности отвержденных композиций ПЭ (2% ПДК) при 150°C.

Система	$\tau, \text{см}^{-1}, 150^\circ\text{C}$	$n_c \cdot 10^5,$ моль/см ³
ПЭ	0,62	2,9
ПЭ-ТМП (3%)	1,22	4,3
ПЭ-СЭВА (12%) –ТМП (3%)	0,73	14,1
ПЭ-2113 (12%) –ТМП (3%)	0,69	16,2

С ростом мутности наблюдается тенденция к увеличению плотности сетки композиций с ТМП (рис. 3.30), что свидетельствует об определяющем влиянии однородности распределения ТМП в матрице полиолефинов на эффективность сшивания.

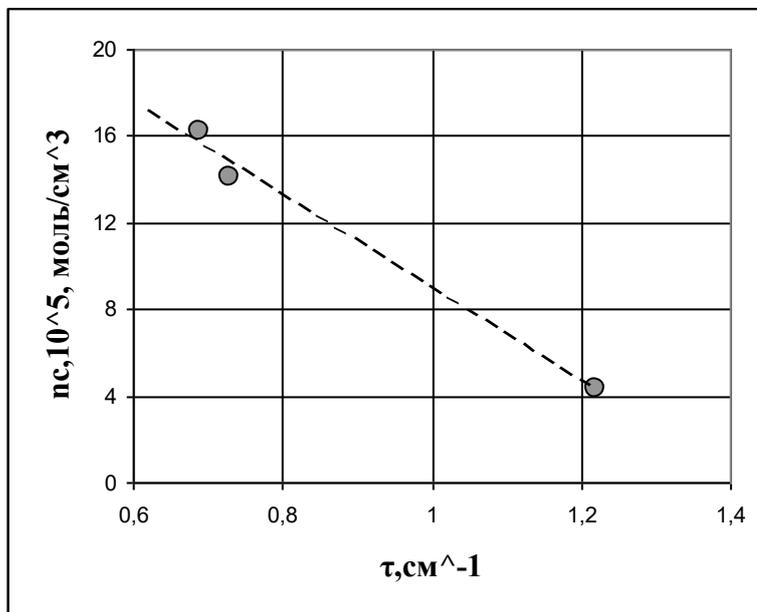


Рис. 3.30. Зависимость плотности сетки сшитых композиций с ТМП от мутности при 150°C.

Экстремальный характер зависимости плотности сетки от содержания сополимеров (рис. 3.28) связан, видимо с их более низкой молекулярной массой (высокие значения ПТР) и со снижением эффективности сшивания при содержании сополимеров более 10-12%. Для индивидуальных сополимеров СЭВА-118 и 2113 с 2% ПДК плотность сетки составляет всего $(4 - 4,5) \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соответственно.

Зависимости прочности и разрывной деформации при 130°C от плотности сетки для различных полиолефиновых композиций практически совпадают (рис. 3.31), что свидетельствует о сходном характере строения их пространственной сетки.

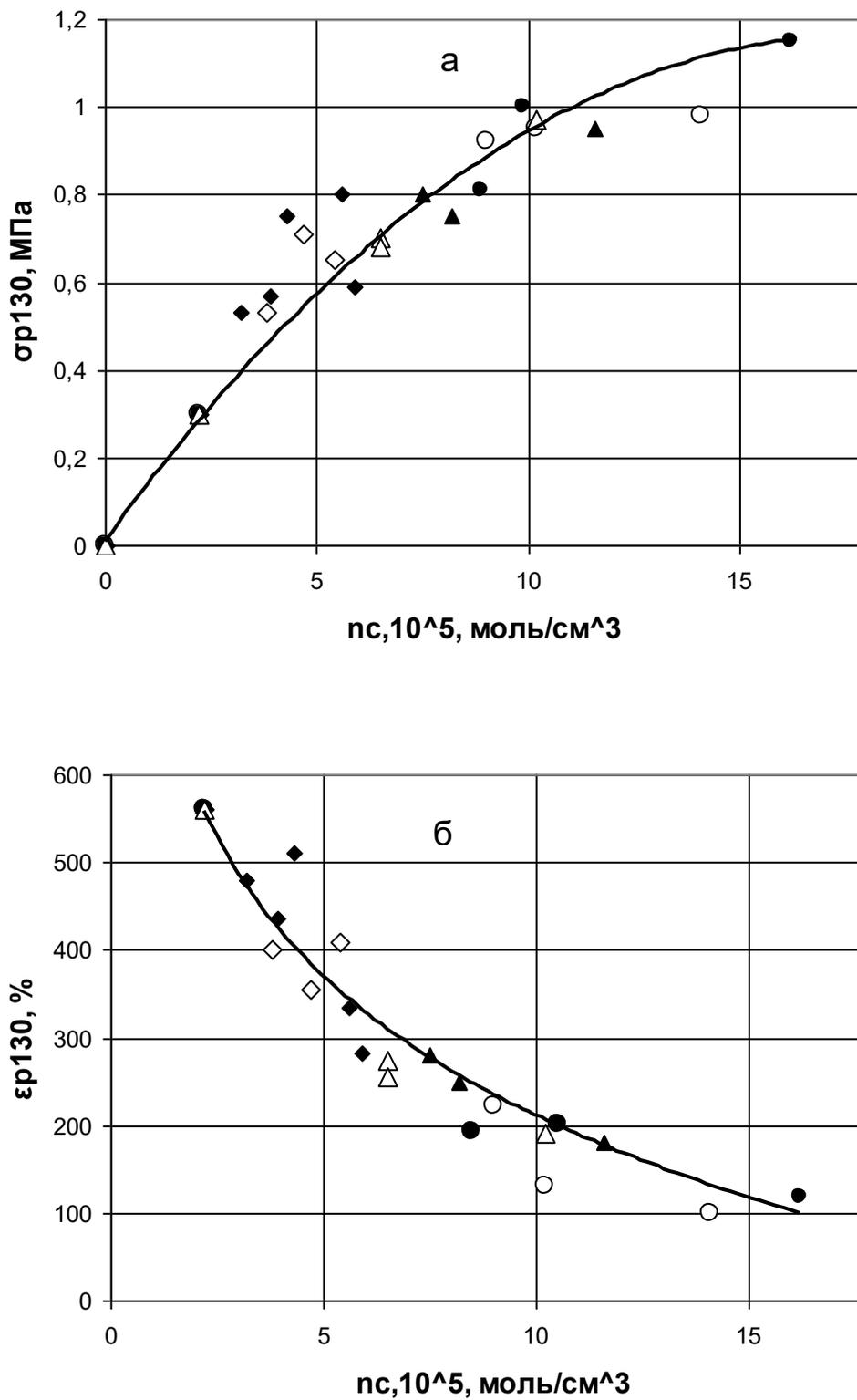


Рис. 3.31. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) при 130°C от плотности сетки для различных полиолефиновых композиций.

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. 3.11 и 3.12). Получено положительное заключение ФИПС на выдачу патента по заявке № 2014113603/04.

Таблица 3.11

Состав контрольных композиций и композиций с добавкой сополимеров

Компоненты	Содержание компонентов, мас.ч.					
	Контрольные композиции		Модифицированные композиции			
	1	2	3	4	5	6
ПЭВД 10803-020	100	100	88	88	88	88
СЭВА-11808-340 ТУ 6-05-1636-97			12		12	
TSEV 2113 GB Германия				12		12
ТМП BISOMER		3	3	3	3	3
Перекись дикумила Laport Catalysts & Initiators	2	2	2	2	1	1

Таблица 3.12

Свойства контрольных композиций и композиций с добавкой сополимеров

Свойства композиций	Требования МЭК 60502 (60540)	Контрольные композиции		Модифицированные композиции			
		1	2	3	4	5	6
Разрывное напряжение, МПа	12,5	18,5	16	19,0	16,0	17,5	16,0
Относительное удлинение при разрыве, %	200	600	550	550	500	570	550
КТДУ, до отверждения		-	1,34	0	0	0	0
Время полного отверждения при 150 °С, мин		120	45	35	30	35	30
Плотность сетки, $\cdot 10^5$ моль/см ³	2	2,9	4,3	14,8	16,2	6,5	7,2
Относительное удлинение после выдержки в течение 15 минут при температуре (200±3) ⁰ С и растягивающем напряжении 0,2 МПа, %, не более	175	310 разрыв через 2 мин.	150 разрыв через 7 мин.	95	50	125	110
Максимальное остаточное удлинение после охлаждения, %	15	-	-	3	2	3	2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом см ³	$1 \cdot 10^{12}$, не менее	$3,5 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$7,3 \cdot 10^{15}$	$8,4 \cdot 10^{14}$

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 триметилпропантриметакрилат (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 литературы.

1. Уваров Е.А. Кабельная промышленность России и стран СНГ: итоги и перспективы развития / Е.А. Уваров // Рынок электротехники. – 2007. - № 1. – с. 65-67.
2. ГОСТ 16442-80. Кабели силовые с пластмассовой изоляцией. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 23с.
3. ГОСТ 18410-73 Е. Кабели силовые с пропитанной бумажной изоляцией. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 25с.
4. ГОСТ Р 53769-2010. Кабели силовые с пластмассовой изоляцией на номинальное напряжение 0.66; 1 и 3 кВ. Общие технические условия. – М.: Национальные стандарты, 2010. – 35с.
5. ГОСТ Р МЭК 60840-2011. Кабели силовые с экструдированной изоляцией и арматура к ним на номинальное напряжение свыше 30 кВ до 150 кВ. Методы испытания и требования к ним. – М.: Стандартинформ, 2012. – 42с.
6. Электрическая система испытаний силовых кабелей всех классов напряжений с изоляцией из сшитого полиэтилена / В.П. Карпушенко [и др.] // Электротехника и электромеханика. – 2013. № 4. – с. 60-64.
7. Композиционные материалы на основе сшивающихся полиолефинов. Обзорная информация / Е.И. Евдокимов [и др.]. – М.: НИИТЭХИМ, - 1976. - 37с.
8. Образцов Ю. В. Силовые кабели среднего напряжения с изоляцией из сшитого полиэтилена / Ю.В. Образцов // Кабели и провода. – 2001. - № 6. – с. 15-18.

9. Quantitative analysis of the temperature effect on the radiation cross-linking and scission of macromolecules / A. Shyichuk [et al.] // Journal of Polymer Science Part A. – 2001. - №10 (39). – p. 1656-1661.
10. Бустром Дж. О. Сополимерные композиции сшитого полиэтилена для высоконадежных силовых кабелей среднего напряжения / Дж.О. Бустром, А. Кампус, Р.Э. Хэмптон // Наука и Техника. – 2005. - № 5 (294) – с. 7-22.
11. Mashikian M.S. Extruded medium voltage cable materials and practices in the USA, Europe and Japan / M.S. Mashikian // IEEE International Symposium references. – 1986. - № 5. – p. 13-22.
12. ОАО «Электрокабель» Кольчугинский завод». Кабели силовые с изоляцией из сшитого полиэтилена на напряжение 1, 6, 10, 20, 35,64/110 кВ / Каталог продукции. – Владимир: Аркаим, - 2007. – 88с.
13. Каменский М.К. Применение полимерных материалов на предприятиях Ассоциации «Электрокабель» / М.К. Каменский // Кабель-News. – 2010. - № 3. – с. 55-61.
14. Подведены итоги работы предприятий Ассоциации «Электрокабель» в 2012г. [Электронный ресурс] : Аналитическая статья. – Режим доступа: <http://www.electrokabel.ru>.
15. Образцов Ю.В. Отечественные кабели среднего и высокого напряжения с изоляцией из сшитого полиэтилена для линий электропередач / Ю.В. Образцов // Кабель-News. – 2009-2010. - № 12-1. – с. 45-49.
16. Ветхов П.С. Применение полиэтиленового кабеля среднего напряжения для промышленных предприятий / П.С. Ветхов // Промышленная энергетика. – 2001. - №8. – с. 16-20.
17. Боев А.М. Сравнение кабелей с БПИ и СПЭ изоляцией / А.М. Боев // Кабель-News. – 2010. - №11. – с. 32-34.

18. Треков В.А. Опыт эксплуатации кабельных линий, выполненных кабелями с изоляцией из сшитого полиэтилена и с бумажно-пропитанной изоляцией, в городских распределительных сетях / В.А. Треков // Кабель-News. – 2010. - №3. – с. 46-48.
19. Невар Г.И. Об эксплуатации кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена / Г.И. Невар // Кабель-News. – 2011. - №3. – с. 40-46.
20. Новоселенских Н.П. Кабели с изоляцией из сшитого полиэтилена / Н.П. Новоселенских // Кабель-News. – 2013. - №1. – с. 24-26.
21. Сайтгалиев А. Кабели среднего напряжения: сшитый полиэтилен или бумага? / А. Сайтгалиев // Кабель-News. – 2013. - №4. – с. 40-43.
22. Marshedian J. Polyethylene Cross-linking by Two-step, Silane method: A Review / J. Marshedian, P.M. Hoseinpour // Iranian Polymer Journal. – 2009. - № 18 (2). – p. 103-128.
23. Peacock A.J. Handbook of Polyethylene, structures properties, and applications / A.J. Peacock. – New-York: Marcel Dekker, - 2000. – 534p.
24. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров / В.С. Иванов. – Л.: Химия, - 1988. – 320с.
25. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / Г.А. Сирота. – Л.: Химия, – 1984. – 150с.
26. Радиационно-химическая модификация полимерных материалов // Сб. докладов. – Варшава: Изд. Института ядерных исследований, – 1978. - т.1 и 2.
27. Ауслендер В. Л. Ускорители электронов серии ИЛУ и их использование в радиационно-технологических процессах / В.Л. Ауслендер [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. – 2004. - № 58. – с. 78–85.

28. Чепель Л.В. Применение ускорителей электронов в радиационной химии / Л.В. Чепель. – М.: Атомиздат, - 1975. – 152с.
29. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ, производства института ядерной физики им. Будкера / В.Л. Ауслендер [и др.] // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2006. - том 1. - № 2. – с. 89-97.
30. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры / А. Чарлзби; пер. с англ. под ред. М.А. Мокульский, Э.Э. Финкель. – М.: Издательство иностранной литературы, - 1962. – 522с.
31. Финкель Э.Э. Технология радиационного модифицирования полимеров / Э.Э. Финкель, В.Л. Карпов, С.М. Берлянт. – М.: Энергоатомиздат, - 1983. – 48с.
32. Радиационная модификация полимерных материалов / Т.Н. Пьянков [и др.]. – Киев: Техника, - 1969. – 229с.
33. Фетесс Е. Химические реакции полимеров / Е. Фетесс; пер. с англ. под ред. З.А. Роговина. – М.: Мир, - 1967. – том 2. – 536с.
34. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров / Ф.А. Махлис. – М.: Атомиздат, - 1972. – 328с.
35. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов / В.П. Гордиенко. – К.: Наука думка, - 1985. – 176с.
36. Пат. 2904480 США, Polyethylene / William C. Rainer [et al.]; заявитель и патентообладатель: Grace WR & Co.; заявл. 06.06.1955; опубл. 15.09.1959. – 4с.
37. Тугов И.И. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.Н. Костыркина. – М.: Химия, - 1995. – 256с.
38. Хань Баочжун. Моделирование свойств сшитого полиэтилена: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. – М.: Мос. Эн. Ун-т. – 2005. – 163с.: прил.

39. Guizhi W. Термоусаживающийся материал, полученный путем радиационного сшивания полиэтилена под действием излучения ^{60}Co / W. Guizhi, L. Zongitao, W. Zhengwen // Radiation Physics and Chemistry. – 1993. - № 1-3. – с. 107-108.
40. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Э.Л. Калинин, Л.Б. Кандырин. – М.: Химия, - 2004. – 528с.
41. Сухинина А.В. Разработка радиационно-сшиваемых наполненных композиций на основе сэвилена для кабельных термоусаживаемых изделий: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. – М.: Росс. Хим. Тех. Ун-т им. Д.И. Менделеева. – 2009. - 121с.: прил.
42. Химическая и радиационная сшивка полиэтилена. Сопоставление технологических параметров и цены / M. Carosena [et al.] // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2004. - № 3(43). – р. 631-648.
43. Остромысленский И.И. Новый метод горячей вулканизации каучука посредством перекисей или перкислот при отсутствии серы / И.И. Остромысленский // Журнал русского физико-химического общества. – 1915. - том 47. - № 6. – с. 1467-1472.
44. Иванова Н.Г. Сшивание ПЭВП органическими перекисями / Н.Г. Иванов // Пластические массы. – 1977. - № 11. – с.28-30.
45. Пат. 6180231 США, Crosslinkable polyethylene composition / M.J. Keogh; заявитель и патентообладатель: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation; заявл. 31.03.1999; опубл. 30.01.2001. – 7с.
46. Пат. 6180706 США, Crosslinkable high pressure low density polyeethylene composition / M.J. Keogh; заявитель и патентообладатель: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation; заявл. 16.06.1998; опубл. 30.01.2001. – 5с.

47. Пат. 6143822 США, Polyethylene crosslinkable composition / P.J. Caronia [et al.]; заявитель и патентообладатель: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, Hercules Incorporated; заявл.18.06.1999; опубл. 07.11.2000. – 6с.
48. Keller R.C. Peroxide curing of ethylene-propylene elastomers / R.C. Keller // Rubber Chemistry and Technology. – 1988. – Vol. 61. - № 2. – p. 238-254.
49. Loan L.D. Mechanism of peroxide vulcanization of elastomers / L.D. Loan // Rubber Chemistry and Technology. – 1967. – Vol. 40. - № 1. – p. 149- 176.
50. Dluzneski P.R. Peroxide vulcanization of elastomers / P.R. Dluzneski // Rubber Chemical Technology. – 2001. - № 74. – p. 451-492.
51. Tamboli S.M. Crosslinked Polyethylene / S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale // Indian Journal of Chemical Technology. – 2004. - № 11. – p. 853-864.
52. Braden M. Vulcanization of rubber by organic peroxide / M. Braden, W.P. Fletcher, G.P. Mc Sweeney // Rubber Chemistry and Technology. – 1955. – Vol. 28. - № 1. – p. 190-201.
53. Ogunniyi D.S. Peroxide vulcanization of rubber / D.S. Ogunniyi // Progress in rubber plastics and recycling technology. – 1999. - № 15(2). – p. 95-112.
54. Venkanraman S. Properties of three types of crosslinked polyethylene / S. Venkanraman, L. Klener // Advances in Polymer Technology. – 1989. - № 3(9). – p. 18-21.
55. Kang T.K. Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxide / T.K. Kang, C.S. Ha // Polymer Testing. – 2000. - № 19. – p. 773-783.
56. Rheological study of linear high density polyethylene modified with organic peroxide / C.J. Perez [et al.] // Polymer. – 2002. - № 43. – p. 2711-2720.

57. Кикель В.А. Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. – М.: Росс. Хим. Тех. Ун-т им. Д.И. Менделеева. – 2006. – 144с.
58. Abbasi Sourki F. On the improvement of physical and mechanical properties of polyethylene by cross-linking / F. Abbasi Sourki, J. Morshedian // Bimonthly Iranian Journal of Polymer Science and Technology. – 2001. - № 2. – Vol 14. – p. 95-100.
59. Yussuf A. Silane grafting and crosslinking of metallocene-catalysed LLDPE and LDPE / A. Yussuf, E. Kosior, L. Alban // Malaysian Polymer Journal. – 2007. - № 2. – p. 58-71.
60. Панзер Л.М. Силановое сшивание полиэтилена для улучшения качества продукции и облегчения технологического процесса. Обзор промышленности / Л.М. Панзер, В. Бизанг // Пластические Массы. – 1998. - №3. – с. 3-7.
61. Сшивание полиолефинов органосиланами / Т.П. Хватова [и др.]. – М.: НИИТЭХИМ. – 1980. – 20с.
62. Кикель В.А. Современные системы полимерных трубопроводов / А.В. Кикель // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. – 2003. - №11. – с. 22-23.
63. Бартнев Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. – Л.: Химия. – 1990. – 432с.
64. Пат. 4117195 США. Manufacture of Extruded Products / P. Swarbrick [et al.]; заявитель и патентообладатель: Bicc Limited, Etablissements Maillefer SA; заявл.18.12.2005; опубл. 26.09.2008. – 7с.
65. Panzer L.M. Silane crosslinking of polyethylene for improving product quality and simplifying the production process / L.M. Panzer, W. Bisang // International Polymer Science and Technology. – 1998. - № 25. – p. 51-56.

66. Новая технология пероксидной сшивки полиэтиленовой изоляции – основа производства высоконадежных силовых кабелей на напряжение 6-500кВ / А.А. Щерба [и др.] // Электропанорама. – 2004. - № 12. – с. 16-21.
67. Оптимизация электрофизических процессов для создания отечественных технологий изготовления высоконадежных кабелей на напряжение до 330кВ с твердой полимерной изоляцией / А.А. Щерба [и др.] // Технологическая Электродинамика. – 2009. - № 23. – с 88-98.
68. Развитие водных триингов в экструдированной кабельной изоляции как электрический эффект Рибендера / М.Ю. Шувалов [и др.] // Кабели и провода. – 2006. - №4. – с. 14-19.
69. Мендельсон А. Мировой опыт применения изоляции из триингостойкого сшитого полиэтилена для кабелей среднего напряжения с длительным сроком эксплуатации / А. Мендельсон, М.У. Аартс // Кабели и провода. – 2005. - № 5. – с. 23-29.
70. Электрическая система испытаний силовых кабелей всех классов напряжений с изоляцией из сшитого полиэтилена / В.П. Карпушенко [и др.] // Электротехника и электромеханика. – 2013. - № 4. – с. 60-64.
71. IEC 60502-2. Part 1. Power cables with extruded insulation and their accessories for rated voltages from 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) up to 30 kV ($U_m = 36$ kV). – Geneva: International Electrotechnical Commission. – 2005. -155p.
72. IEC 60502-2. Part 2. Cables for rated voltages from 6 kV ($U_m = 7,2$ kV) up to 30 kV ($U_m = 36$ kV). – Geneva: International Electrotechnical Commission. – 2005. – 141p.
73. Гуреев В.А. Исследование свойств радиационно-сшитых термоусаживающихся композиций на основе полиолефинов / В.А. Гуреев, В.С. Осипчик, Е.Д. Лебедева // Пластические массы. – 2005. - №5. – с. 22-24.

74. Кикель В.А. Сравнительный анализ структуры и свойств сшитого различными методами полиэтилена / В.А. Кикель, В.С. Осипчик, Е.Д. Лебедева // Пластические массы. – 2005. - № 8. – с. 3-6.
75. Тереньтев В.И. Структура полиэтилена и длительная прочность изготовленных из него труб / В.И. Тереньтев, О.А. Лебедева // Пластические массы. – 1990. - № 9. – с. 39-42.
76. Влияние ионизирующего излучения на структуру и свойства полиэтилена различной молекулярной массы и надмолекулярной структуры / В.И. Селихова [и др.] // Высокомолекулярные Соединения. – 2001. - №3(43) – с. 434-440.
77. Пат. 3022543 США. Method of producing film having improved shrink energy / W.G. Baird [et al.]; заявитель и патентообладатель: Grace W R & Co; заявл. 07.02.1958; опубл. 27.02.1962. – 11с.
78. Odian G., Bernstein B.S. Radiation crosslinking of polyethylene-polyfunctional monomer mixtures / G. Odian, B.S. Bernstein // Journal of Polymer Science Part A. – 1964. – vol. 2. - №6. – p. 2835-2848.
79. Пат. 2877500 США. Method of Packaging a foodstuff / R.L. Dreyfus, J.W. Harrison; заявитель и патентообладатель: Grace W R & Co; заявл. 22.07.1959; опубл. 21.08.1962. – 3с.
80. Mc. Cubin W.L., Weiss J.J. Radiation-induced cross-linking of polymers and polymerization of paraffinic hydrocarbons / W.L. Mc. Cubin, J.J. Weiss // Journal of Applied Polymer Science. – 1962. – vol. 6. - №24. – p. 68-69.
81. Пат. 3090735 США. Method for making a fiber with reversible dimensional changes / L. Mandelkern, D.E. Roberts; заявитель и патентообладатель: L. Mandelkern, D.E. Roberts; заявл. 06.03.1959; опубл. 21.05.1963. – 7с.
82. M.M. Alvarez Grima. Novel co-agents for improved properties in peroxide cure of saturated elastomers. – Ph.D. Dissertation. – Enschede: University of Twente. – 2007. – 162p.

83. Князев В.К. Облученный полиэтилен в технике / В.К. Князев, Н.А. Сидоров. – М.: Химия. – 1974. – 376с.
84. Романцева О.Н. Радиационно-химическая модификация полиолефинов / О.Н. Романцева, М.Д. Пукшанский, Т.А. Васильева // Обз. Инф. М.: НИИТЭхим. – 1983. – 22с.
85. Своллоу А. Радиационная химия / А. Своллоу. – М.: Атомиздат. – 1976. – 280с.
86. Пат. 1378978 (А) Великобритания. Cross-linking of ethylene polymers / M. Bruzzone, R. Paielle; заявитель и патентообладатель: M. Bruzzone, R. Paielle; заявл. 22.11.1972; опубл. 02.01.1975. – 3с.
87. Пат. 3812025 (А) США. Curing polyketones with high energy radiation / С.Е. Ash, N. Mysore; заявитель и патентообладатель: Shell Oil Company; заявл. 15.09.1997; опубл. 20.07.1999. – 7с.
88. Kagiya T., Wada T., Yokoyama N. Acceleration of radiation-induced cross-linking polyethylene by chlorotrifluoroethylene / T. Kagiya, T. Wada, N. Yokoyama // ASC Symposium Series 121, Modification of polymers. – 1980. – p. 307-319.
89. Hiroshi M., Fumio H., Tsutomu K. Acceleration of fluorine-containing monomer-acetylene system for the γ -radiation-induced cross-linking of polyethylene / M. Hiroshi, H. Fumio, K. Tsutomu // Polymer Journal and Science. – 1972. – vol. 3. - №1. – p. 108-110.
90. Кауркова Г.К. Радиационная химия полимеров / Г.К. Кауркова [и др.] – М.: Наука. – 1966. – с. 291-294.
91. Кутнер Э.А. Радиационное модифицирование полимер олигомерных смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом / Э.А. Кутнер // Модификация полимерных материалов. – Рига: Рижский Политехнич. Ин-т. – 1980. - №9 . – 160с.

92. Пикаев А.К. Новые разработки в радиационной технологии в России / А.К. Пикаев // Химия высоких энергий. – М.: Наука. – 1999. - №1. – с. 3-11.
93. Повышение эксплуатационных характеристик ПЭВП путем химического сшивания: материалы конф. «Прогресс полимерных материалов, технологии их переработки и применения» // Ростов-на-Дону. – 1995. – с. 98-99.
94. Сирота А.Г., Зайцева Н.К., Каракозова Г.Ф. Радиационное модифицирование сополимеров этилен + винилацетат и др. / А.Г. Сирота, Н.К. Зайцева, Г.Ф. Каракозова // Пластические Массы. – 1974. - №2. – с. 22-24.
95. Дакин В.Н. Сенсбилизация радиационного сшивания полимеров / В.Н. Дакин // Пластические массы. – 1977. - №5. – с. 54-59.
96. Xinfeng Wu. A cross-linking method of UHMWPE irradiated by electron beam using TMPMA as radiosensitizer / Wu Xinfeng [et al.] // Journal of Applied Polymer science. – 2013. – vol. 127. - №1. – p. 111-119.
97. Burillo G. Cross-linking of recycled polyethylene by gamma irradiation in the presence of sensitizers / G. Burillo [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2001. – vol. 60. – p. 73-78.
98. Пат. 5339428 Япония. Sensitizer system for polyethylene peroxide cross-linking. J.Ocho [et al.]; заявитель и патентообладатель: J.Ocho; заявл. 22.08.1994; опубл. 02.02.2006. – 4с.
99. Jae L.I. Gamma-ray irradiation effect of polyethylene on dimaleimides as a class of new multifunctional monomers / L.I. Jae [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – vol. 88. - №9. – p. 2339-2345.
100. Стоянов О.В. Модификация полиэтилена бисмалеимидами / О.В. Стоянов, Р.Я. Добердеев, Г.Е. Заиков // Пластические Массы. – 1999. - №5. – с. 32-34.

101. А.С. 93034326 Россия. Высокотермостабилизированная полиэтиленовая композиция для радиационного сшивания / Т.Б. Виноградова, С.А. Сильченко, Т.В. Грекова; опубл. 27.09.96. – 12с.
102. Гордиенко В.П. Действие ионизирующего излучения на наполненные полимеры / В.П. Гордиенко // V Республиканская конференция по высокомолекулярным соединениям. – Киев: Наук. Думка. – 1984. – с. 36-37.
103. Филипова М., Мирчева З. Радиационное сшивание полиэтилена высокой плотности, модифицированного эластомерами / М. Филипова, З. Мирчева // Науч. Тр. Сер. 10. Русен. Унив. – 1999. - № 37. – с. 117-125.
104. Волков В.П. Механохимическая модификация полиэтилена винилтриалкоксисиланами / В.П. Волков, А.Н. Зеленецкий, М.С. Федосеев // Пластические массы. – 2004. - № 10. – с. 33-38.
105. Palmof M. Catalysis of the cross-linking reactions of ethylene vinyl silane copolymers, using carboxylic acid and DBTDL / M. Palmof, T. Hjertberg // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. - № 72. – p. 521-528.
106. Production and properties of a silane-crosslinked ethylene-vinylacetate copolymer / V.D. Bolikhova [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 1991. - № 18. – p. 44-50.
107. Palmof M. Crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers at processing temperature / M. Palmof, T. Hertberg, B.A. Sultan // Journal of Applied Polymer Science. – 1991. - № 42. – p. 1193–1203.
108. Azizi H. Silane crosslinking of polyethylene: the effects of EVA, ATH and Sb_2O_3 on properties of the production in continuous grafting of LDPE / H. Azizi, J. Barzin, J. Morshedian // eXPRESS Polymer Letters. – 2007. – vol. 1. - №6. – p. 378 – 384.

109. Weissenbach K. Insights on silane cross-linking of PE and tin-free future / K. Weissenbach, A. Ioannidis // International Wire & Cable Symposium, Proceedings of the 60th IWCS Conference. – 2011. – p. 117-121.
110. Пат. 6191230 США. Polyethylene cross-linkable composition / M.J. Keogh, J. Jow; заявитель и патентообладатель: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation; заявл. 22.07.1999; опубл. 20.02.2001. – 6с.
111. Пат. 6262157 США. Polyethylene cross-linkable composition / J.M. Cogen, L.H. Gross; заявитель и патентообладатель: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation; заявл. 29.09.1999; опубл. 17.07.2001. – 6с.
112. Пат. 6656986 США. Polyethylene cross-linkable composition / P.J. Caronia, J.M. Cogen; заявитель и патентообладатель: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation; заявл. 01.03.2001; опубл. 02.12.2003. – 9с.
113. Drake R.E. Use of polybutadiene co-agents in peroxide cured elastomers for wire and cable / R.E. Drake, J.J. Holliday, M.S. Costello // Rubber World. – 1995. – vol. 213. - № 3. – p. 22–30.
114. Vulcanization with maleimides / P.O. Tawney [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 1964. - № 8. – p. 2281–2298.
115. Endstra W.C. Application of co-agents for peroxide cross-linking / W.C. Endstra // Kautschuk, Gummi, Kunststoffe. – 1990. - № 43. – p. 790-793.
116. Henning S.K. The use of co-agents in the radical cure of elastomers / S.K. Henning // International Wire & Cable Symposium, Proceedings of the 56th IWCS. – 2007. – p. 587-593.
117. Hofmann W. Cross-linking agents in ethylene-propylene rubbers / W. Hofmann // Progress in Rubber and Plastics Technology. – 1985. - № 1. – p. 18-50.
118. Peroxide cross-linking of PVC foam formulations / I.G. Yanez-Flores [et al.] // European Polymer Journal. – 2000. - № 36. – p. 2235-2241.

119. Kim B.K. Cross-linking of polypropylene by peroxide and multifunctional monomer during reactive extrusion / B.K. Kim, K.J. Kim // *Advances in Polymer Technology*. – 1993. - № 12. – p. 263-269.
120. Study of polyethylene cross-linking with polybutadiene as co-agent / A. Marcilla [et al.] // *Polymer Testing*. – 2005. - № 24. – p. 925-931.
121. Comparative Analysis of Co-Agent assisted Polypropylene Branching Chemistry / J.S. Parent [et al.] // *Polymer*. – 2009. - № 50. – p. 85-94.
122. Hoff B.M. Reactions between peroxides and polydiolefins / B.M. Hoff // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1963. - № 2. – p. 273-278.
123. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion / G. Moad // *Progress in Polymer Science*. – 1999. - № 24. – p. 81-142.
124. Kovacic P. Cross-linking of polymers with dimaleimides / P. Kovacic, R.W. Hein // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. - № 81. – p. 1190-1195.
125. Dickland H.D. Co-agents in peroxide vulcanization of EPDM rubber / H.D. Dickland // *Gegevens Koninklijke Bibliotheek*. – 1965. - № 15. – p. 145-151.
126. New co-agents in peroxide vulcanization of EPM / H. G. Dikland [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1993. – vol. 66. - № 5. – p. 693-711.
127. Henning S.K. Fundamentals of curing elastomers with peroxides and co-agents / S.K. Henning, R. Costin // *Rubber World*. - 2006. - №2. – p. 28-35.
128. Lu Y.[et al.]. International rubber conference, Paper # T5. – China - 2004.
129. E.S. Castner E.S., Mallamaci M.P.. Paper # 85, Fall Technical Meeting, Rubber Division, ACS, Orlando. - 1999.
130. Beatty J.R. Fatigue of rubber / J.R. Beatty // *Rubber Chemical Technology*. – 1964. – vol. 37. - № 5. - p. 1341-1364.
131. Oh S.J. Studies of peroxide curing of polybutadiene/Zinc diacrylate blends by fast FT-IR imaging / S.J. Oh, J.L. Koenig // *Rubber Chemical Technology*. - 2000. – vol. 73. - № 1. - p. 74-79.

132. Лямкин Д. И. Механические свойства полимеров: - Учебное пособие / Д. И. Лямкин. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2000. – 64 с.
133. Каргин В. А. Механические свойства полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский // В кн. Проблемы науки о полимерах. – М.: Наука. – 1986. – 278с.
134. Шифрина В.С. Полиэтилен / В.С. Шифрина, Н.Н. Самосатский. – Л.: Химия. – 1961. – 176с.
135. Оудиан Дж.В. Основы химии полимеров / Дж.В. Оудиан. – М.: Мир. – 1974. – с. 95-102.
136. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М.: Химия. – 1983. – 248с.
137. Левкина Л.Н. Расчет растворимости полимеров: Учебное пособие / Л.Н. Левкина. – Саратов: СГТУ. – 2010. – 28с.
138. Барштейн Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия. – 1982. – 197с.
139. Евдокимов Е.И. Композиционные материалы на основе сшивающихся полиолефинов / Е.И. Евдокимов, Ю.Г. Кузьмин, Р.И. Барутенок. - М.: НИИТЭХИМ. – 1976. - 37с.
140. Лямкин Д.И. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии / Д.И. Лямкин [и др.] // Пластические массы. - 2012. - №2. - с. 25-28.
141. Акопян Е.Л. Высокотемпературное охрупчивание аморфно-кристаллических полимеров / Е.Л. Акопян, Т.В. Нечай, С.Л. Баженов // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. - т. 45. - № 3. – с. 496-502.
142. Treloar L.R.G. Rubber and rubber elasticity / L.R.G. Treloar. - New-York. – 1974. – p. 107-123.
143. Васин А.В. Лабораторный практикум по химии эластомеров. – Учебное пособие / А.В. Васин, Ю.М. Лотменцев. – М.: МХТИ. - 1984г. – 67с.

144. Хузаханов Р.М. Адгезионные материалы на основе смесей сополимеров этилена: автореф. дис. ... докт. тех. наук: 05.17.06 / Хузаханов Рафаиль Мухаметсултанович. – Казань. - 2013. – 31с.

145. Чалых А.Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, Ю.М. Михайлов. - Москва. - 1998г. - 214с.

Приложение №1

Расчет параметров растворимости по методу Аскадского

Для предсказания растворимости полимера в различных органических растворителях, а так же для предварительной оценки совместимости друг с другом или с пластификаторами используется параметр растворимости Гильдебранда δ . Квадрат параметра растворимости представляет собой плотность энергии когезии вещества, т.е. величину энергии когезии деленную на мольный объем:

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i};$$

где N_A - число Авогадро.

ΔE_i^* - вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в суммарную величину энергии когезии вещества, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше мольного объема.

Значения ΔE_i^* , используемые в данных расчетах, взяты из источников [136, 137] и приведены в таблице 1.

ΔV_i – инкремент объема каждого атома в молекуле вещества, представляющий собой объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами.

Значения ΔE_i^* для различных видов атомов и типов межмолекулярного взаимодействия.

Атом и тип межмолекулярного взаимодействия	Условные обозначения	ΔE_i , кал/моль
Углерод	ΔE_C^*	550,7
Водород	ΔE_H^*	47,7
Кислород	ΔE_O^*	142,6
Двойная связь	$\Delta E_{=}^*$	-323
Диполь-дипольное взаимодействие	ΔE_d^*	1623
В напряженных 3-5-членных циклах в присутствии атома кислорода	$\Delta E_{O,Ц}^*$	2430

Примечание к таблице 1:

$\Delta E_{=}^*$ вводится при наличии двойных связей, не входящих в состав полярных групп.

ΔE_d^* вводится во всех случаях при наличии полярной группы любого типа.

$\Delta E_{O,Ц}^*$ учитывает проявление полярности в напряженных 3-5-членных циклах, содержащих атом O.

Инкремент объема ΔV_i рассматриваемого атома вычисляется как объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами, то есть:

$$\Delta V_i = (4/3) \cdot \pi \cdot R^3 - \sum (1/3) \cdot \pi \cdot h_i^2 \cdot (3R - h_i),$$

где R - ван-дер-ваальсов радиус рассматриваемого атома;

h_i - высота сегмента, которая вычисляется по формуле:

$$h_i = R - (R^2 + d_i^3 + R_i^2)/(2 \cdot d_i),$$

где d_i - длина связей между двумя атомами;

R_i - ван-дер-ваальсовы радиусы соседних с рассматриваемыми валентно-связанных атомов.

Значения ΔV_i , необходимые для расчетов, взяты из источников [136, 137] и представлены на рис.1.

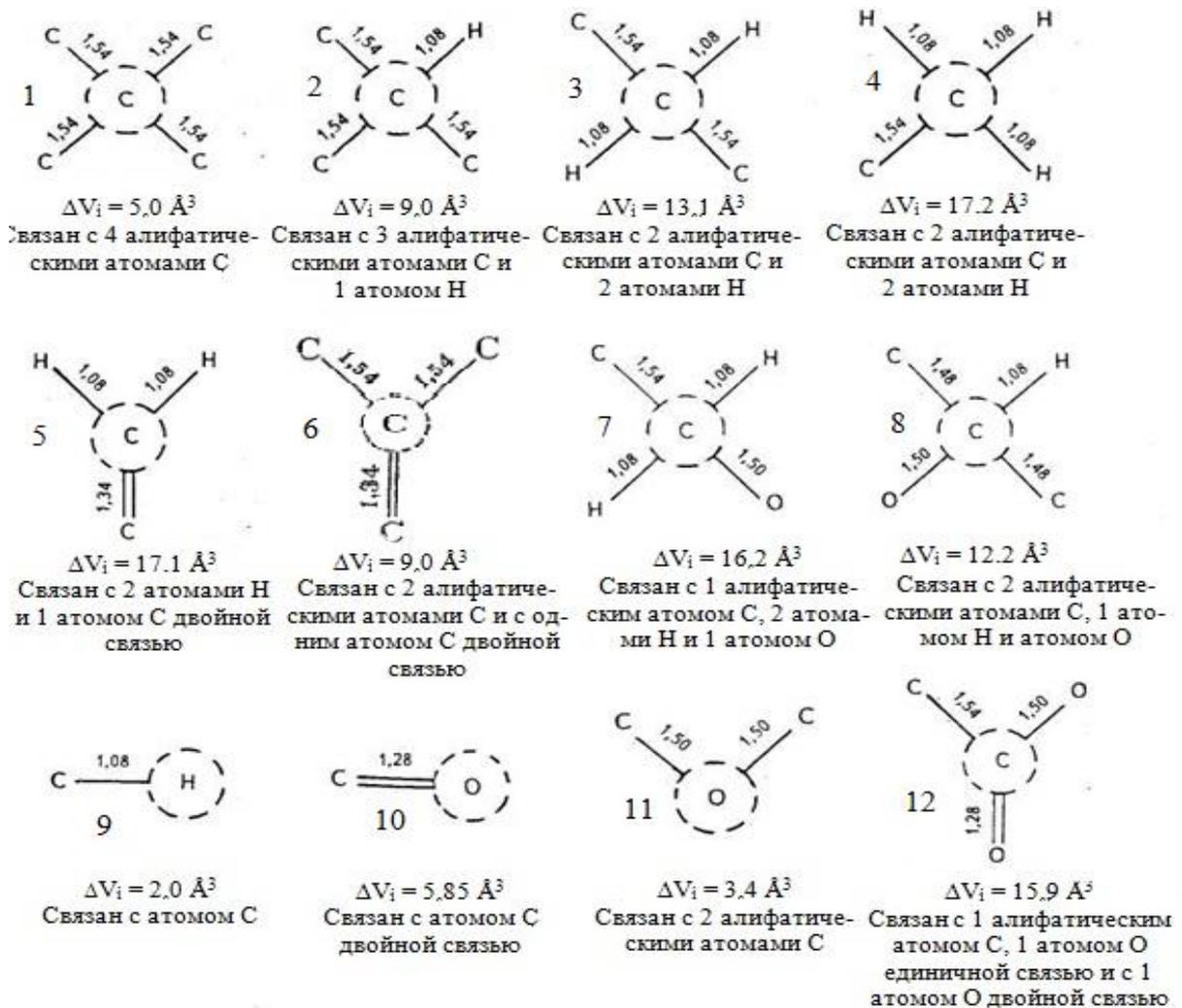


Рис. 1. Мольные объемы различных атомных группировок по Аскадскому [136, 137].

Расчет параметра растворимости для ТМПТМА.

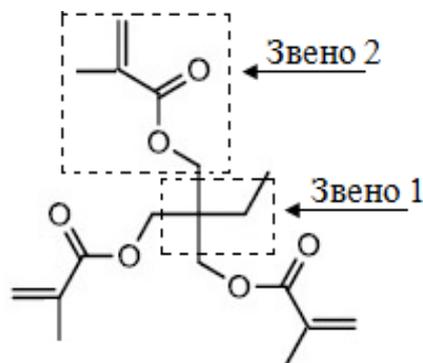


Рис. 2. Условное разделение химической формулы ТМПТМА на звенья.

Для упрощения расчета аддитивных величин энергии когезии (ΔE_i^*) и инкрементов объема атомов в молекуле (ΔV_i) условно разобьем химическую формулу ТМПТМА на звено №1 и три идентичных звена №2. (рис. 2). Тогда:

$$\Delta E_{\text{ТМПТМА}}^* = \Delta E_{1\text{звено}} + 3 \cdot \Delta E_{2\text{звено}}$$

$$\Delta E_{1\text{звено}} = 3 \cdot \Delta E_C^* + 5 \cdot \Delta E_H^* = 3 \cdot 550,7 + 5 \cdot 47,7 = 1890,6 \text{ кал / моль}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{2\text{звено}} &= 5 \cdot \Delta E_C^* + 7 \cdot \Delta E_H^* + 2 \Delta E_O^* + 2 \cdot \Delta E_d^* + \Delta E_{=}^* = \\ &= 5 \cdot 550,7 + 7 \cdot 47,7 + 2 \cdot 142,6 + 2 \cdot 1623 - 323 = 6295,6 \text{ кал / моль} \end{aligned}$$

$$\Delta E_{\text{ТМПТМА}}^* = 1890,6 + 3 \cdot 6295,6 = 20777,4 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta V_{\text{ТМПТМА}} = \Delta V_{1\text{звено}} + 3 \cdot \Delta V_{2\text{звено}}$$

$$\Delta V_{\text{ПЭ}} = 2 \cdot \Delta V_3 + 4 \cdot \Delta V_9 = 2 \cdot 13,1 + 8 = 34,2 \text{ \AA}^3$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{2\text{звено}} &= \Delta V_7 + \Delta V_{11} + \Delta V_{12} + \Delta V_{10} + \Delta V_6 + \Delta V_4 + \Delta V_5 + 7 \cdot \Delta V_9 = \\ &= 16,2 + 3,4 + 15,9 + 5,85 + 9 + 17,2 + 17,1 + 14 = 98,6 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

$$\Delta V_{ТМПТМА} = 45,3 + 3 \cdot 98,6 = 341,1 \text{ \AA}^3$$

$$\begin{aligned} \delta_{ТМПТМА} &= \left(\frac{\Delta E^*_{ТМПТМА}}{N_A \cdot \Delta V_{ТМПТМА}} \right)^{0,5} = \left(\frac{20777,4}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 341,1 \cdot 10^{-24}} \right)^{0,5} = 10,1 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{0,5} = \\ &= 20,7 \left(\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3} \right)^{0,5} \end{aligned}$$

Расчет параметра растворимости для полиэтилена

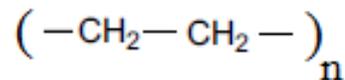


Рис. 3. Химическая формула ПЭ.

Исходя из химического строения ПЭ (рис. 3), получаем:

$$\Delta E^*_{ПЭ} = 2 \cdot \Delta E^*_C + 4 \cdot \Delta E^*_H = 2 \cdot 550,7 + 4 \cdot 47,7 = 1292,2 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta V_{ПЭ} = 2 \cdot \Delta V_3 + 4 \cdot \Delta V_9 = 2 \cdot 13,1 + 8 = 34,2 \text{ \AA}^3$$

$$\begin{aligned} \delta_{ПЭ} &= \left(\frac{\Delta E^*_{ПЭ}}{N_A \cdot \Delta V_{ПЭ}} \right)^{0,5} = \left(\frac{1292,2}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 34,2 \cdot 10^{-24}} \right)^{0,5} = 7,9 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{0,5} = \\ &= 16,1 \left(\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3} \right)^{0,5} \end{aligned}$$

Расчет параметра растворимости для СЭВА-113

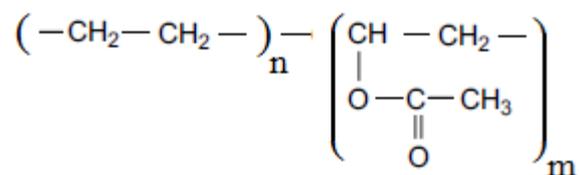


Рис. 4. Химическая формула СЭВА-113.

Для сополимера (рис. 4) параметры растворимости вычисляются из соотношения:

$$\delta_{1,2}^2 = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1 + (1 - \alpha_1) \cdot \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2}{N_A \cdot \left[\alpha_1 \cdot \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha_1) \cdot \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right]};$$

где α_1 - мольная доля компонента 1 в сополимере.

$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2$ - эффективные энергии когезии компонентов 1 и 2 в сополимере.

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ - ван-дер-ваальсовы объемы компонентов в сополимере.

Так как содержание винилацетата в СЭВА-113 составляет 12 масс. %, то мольная доля этиленовых звеньев в сополимере равна 0,957, а винилацетатных, соответственно, 0,043.

$$\Delta E_{\text{Э}}^* = 2 \cdot \Delta E_C^* + 4 \cdot \Delta E_H^* = 2 \cdot 550,7 + 4 \cdot 47,7 = 1292,2 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta E_{\text{ВА}}^* = 4 \cdot \Delta E_C^* + 6 \cdot \Delta E_H^* + 2 \cdot \Delta E_O^* + \Delta E_d^* = 4 \cdot 550,7 + 6 \cdot 47,7 + 2 \cdot 142,6 + 1623 = 4397,2 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta V_{\text{Э}} = 2 \cdot \Delta V_3 + 4 \cdot \Delta V_9 = 2 \cdot 13,1 + 8 = 34,2 \text{ \AA}^3$$

$$\begin{aligned}\Delta V_{BA} &= \Delta V_8 + \Delta V_3 + \Delta V_{11} + \Delta V_{12} + \Delta V_{10} + \Delta V_4 + 6 \cdot \Delta V_9 = \\ &= 12,2 + 13,1 + 3,4 + 15,9 + 5,85 + 17,2 + 6 \cdot 2 = 79,65 \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_{СЭВА-113} &= \left(\frac{\alpha_3 \cdot \Delta E_{3}^* + (1 - \alpha_3) \cdot \Delta E_{BA}^*}{N_A \cdot [\alpha_3 \cdot \Delta V_3 + (1 - \alpha_3) \cdot \Delta V_{BA}]} \right)^{0,5} = \\ &= \left(\frac{0,957 \cdot 1292,2 + 0,043 \cdot 4397,2}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot [0,957 \cdot 34,2 + 0,043 \cdot 79,65] \cdot 10^{-24}} \right)^{0,5} = 8,1 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{0,5} = 16,5 \left(\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3} \right)^{0,5}\end{aligned}$$

Расчет параметра растворимости для СЭВА-118

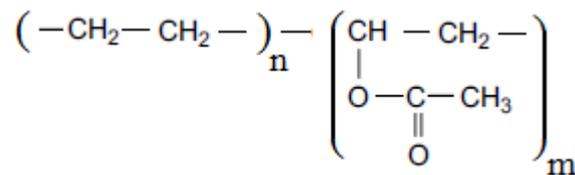


Рис. 5. Химическая формула СЭВА-118.

Содержание винилацетата в СЭВА-118 составляет 28 масс. %. Следовательно, мольная доля этиленовых звеньев в сополимере равна 0,887, а винилацетатных 0,113. Значения эффективных энергий когезии и ван-дер-ваальсовых объемов компонентов в сополимере те же, что и у СЭВА-113 (рис. 3-4).

$$\begin{aligned}\delta_{СЭВА-118} &= \left(\frac{\alpha_3 \cdot \Delta E_{3}^* + (1 - \alpha_3) \cdot \Delta E_{BA}^*}{N_A \cdot [\alpha_3 \cdot \Delta V_3 + (1 - \alpha_3) \cdot \Delta V_{BA}]} \right)^{0,5} = \\ &= \left(\frac{0,887 \cdot 1292,2 + 0,113 \cdot 4397,2}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot [0,887 \cdot 34,2 + 0,113 \cdot 79,65] \cdot 10^{-24}} \right)^{0,5} = 8,4 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{0,5} = 16,96 \left(\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3} \right)^{0,5}\end{aligned}$$

Расчет параметра растворимости для 2113

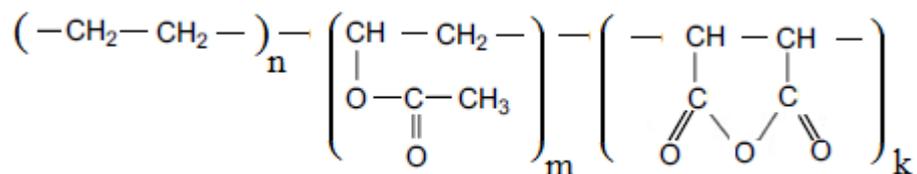


Рис. 6. Химическая формула 2113.

В тройном сополимере 2113 (рис. 6) содержится 28 масс. % винилацетата и 0,8 масс. % малеинового ангидрида. Следовательно, мольная доля этиленовых звеньев - 0,884, винилацетатных звеньев - 0,113, звеньев малеинового ангидрида - 0,003.

$$\Delta E_{\text{э}}^* = 2 \cdot \Delta E_C^* + 4 \cdot \Delta E_H^* = 2 \cdot 550,7 + 4 \cdot 47,7 = 1292,2 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta E_{BA}^* = 4 \cdot \Delta E_C^* + 6 \cdot \Delta E_H^* + 2 \cdot \Delta E_o^* + \Delta E_d^* = 4 \cdot 550,7 + 6 \cdot 47,7 + 2 \cdot 142,6 + 1623 = 4397,2 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta E_{MA}^* = 4 \cdot \Delta E_C^* + 2 \cdot \Delta E_H^* + 3 \cdot \Delta E_o^* + 2 \cdot \Delta E_d^* + \Delta E_{O,Ц}^* = 4 \cdot 550,7 + 2 \cdot 47,7 + 3 \cdot 142,6 + 2 \cdot 1623 + 2430 = 8402 \text{ кал / моль}$$

$$\Delta V_{\text{э}} = 2 \cdot \Delta V_3 + 4 \cdot \Delta V_9 = 2 \cdot 13,1 + 8 = 34,2 \text{ \AA}^3$$

$$\Delta V_{BA} = \Delta V_8 + \Delta V_3 + \Delta V_{11} + \Delta V_{12} + \Delta V_{10} + \Delta V_4 + 6 \cdot \Delta V_9 = 12,2 + 13,1 + 3,4 + 15,9 + 5,85 + 17,2 + 6 \cdot 2 = 79,65 \text{ \AA}^3$$

$$\Delta V_{MA} = 2 \cdot \Delta V_{12} + 2 \cdot \Delta V_{10} + 2 \cdot \Delta V_6 + \Delta V_{11} + 2 \cdot \Delta V_9 = 2 \cdot 15,9 + 2 \cdot 5,85 + 2 \cdot 9 + 3,4 + 2 \cdot 2 = 68,9 \text{ \AA}^3$$

$$\begin{aligned}
\delta_{2113} &= \left(\frac{\alpha_{\text{Э}} \cdot \Delta E_{\text{Э}}^* + \alpha_{BA} \cdot \Delta E_{BA}^* + \alpha_{MA} \cdot \Delta E_{MA}^*}{N_A \cdot [\alpha_{\text{Э}} \cdot \Delta V_{\text{Э}} + \alpha_{BA} \cdot \Delta V_{BA} + \alpha_{MA} \cdot \Delta V_{MA}]} \right)^{0,5} = \\
&= \left(\frac{0,884 \cdot 1292,2 + 0,113 \cdot 4397,2 + 0,003 \cdot 8402}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot [0,884 \cdot 34,2 + 0,113 \cdot 79,65 + 0,003 \cdot 68,9] \cdot 10^{-24}} \right)^{0,5} = \\
&= 8,45 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{0,5} = 17,08 \left(\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3} \right)^{0,5}
\end{aligned}$$

Российская Федерация
Общество с ограниченной ответственностью
ПОЛИМЕРПЛАСТ

215750, Смоленская обл., Дорогобужский район, п.Верхнеднепровский

Тел.: (48144) 5-10-02, 5-35-77, 2-89-72 Факс: (48144) 5-10-02

11.07.2014

АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы Скрозникова С.В. **«Закономерности формирования структурно-механических свойств сшитых полиолефинов для кабельной техники»** выполненной под руководством доцента кафедры ХТВМС РХТУ им. Д.И. Менделеева Лямкина Д.И.

- «Методика оценки плотности сетки сшитого полиэтилена по величине плотности сетки на приборе СМПП-РХТУ» разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева внедрена на предприятии ООО «ПОЛИМЕРПЛАСТ» для контроля качества сшитого полиэтилена.

- «Методика...» прошла опытно-промышленную проверку на предприятиях кабельной отрасли: ЗАОр НП «Подольсккабель», АВВ «Москабель», «Кавказкабель», ОАО «Электрокабель» г. Кольчугино, "Саранск Кабель".

Использование методики позволяет сократить время (в 2 раза) и энергозатры при оценке степени сшивания полиэтиленовой кабельной изоляции. Прибор СМПП – РХТУ позволяет также проводить оценку качества сшитого ПЭ по величине тепловой деформации (175°C, 0,2 МПа, 15 мин) в соответствии с требованиями МЭК и оценивать прочностные свойства материалов при повышенных температурах.

- Целесообразно использование прибора СМПП – РХТУ и методики на других предприятиях кабельной отрасли

Генеральный директор



Черепеников С.В.