

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Скрозникова Сергея Викторовича на тему «**Закономерности формирования структурно-механических свойств сшитых полиолефинов для кабельной техники**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов.

1. Актуальность избранной темы.

Сегодня в России как и в других промышленно развитых странах Европы и Америки фактически 100% рынка кабелей для энергоснабжения на напряжение от 1 до 110 кВ и выше занимают кабели из сшитого полиэтилена. Объем потребления необходимых для этих целей полиэтиленовых компаундов составляет (в РФ) около 20000 тонн в год. Несмотря на то, что стоимость полимерных материалов занимает относительно небольшую долю в себестоимости кабельной продукции – их надежность, долговечность и безопасность, в первую очередь, определяется качеством изоляционного покрытия. Общеизвестно, что одной из главных причин отказов работы электрокабелей (до 30-50% в зависимости от типа кабеля) является нарушение изоляционного слоя, связанное с недостаточным ресурсом и несоответствием свойств применяемых полимерных материалов.

По совокупности целого ряда преимуществ (в первую очередь – технико-экономических характеристик) кабели с изоляцией из СПЭ более надежны и долговечны в эксплуатации, чем традиционные (из резины, ПВХ или полиолефинов), требуют наименьших расходов на установку, реконструкцию и содержание кабельных линий. Своими выдающимися качествами кабели с изоляцией из СПЭ обязаны применяемым изоляционным покрытиям из сшитых композиций ПЭ. Создание трехмерной структуры (сшивка), благода-

ря образованию поперечных связей между макроцепями ПЭ позволяет значительно улучшить важнейшие эксплуатационные параметры материала.

В мировой практике в зависимости от способа воздействия используют 3 различных технологии получения сшитой полиолефиновой структуры – радиационно-, пероксидно- и силанольносшитые, каждая из которых находит применение на российских кабельных производствах и имеет свои преимущества и недостатки:

1. Радиационный способ – «физическая» сшивка («Подольсккабель», «РОССКАТ») – самый «древний», самый быстрый, низкоэнергозатратный и компактный с точки зрения технологии; обеспечивает наибольшую скорость сшивки и при этом легко регулируется степень сшивания; но - сшивание при радиолизе малоэффективно (плотность сетки и степень сшивки самые низкие!) и экологически потенциально небезопасный.
2. Силанольная («химическая» сшивка) – самый прогрессивный, но для России относительно малопопулярный способ из-за отсутствия производства широкого спектра базовых марок ПЭ в РФ (сегодня 80-85% компаундов - это зарубежные марки (Dow Chemical, Hyundai Petrochemical, Borealis, AEI compounds и др.). Именно силанольная сшивка позволяет добиться наиболее высоких значений прочности и плотности сетки. Главным недостатком, ограничивающим использование силанольной технологии в РФ только для кабелей среднего и высокого напряжения - является высокая вероятность образования структурных дефектов в полимерном изоляционном слое (т.н. «водных триингов»), существенно снижающих срок службы кабельных изделий. Поэтому отечественные Sioplas-компаунды применяются только для изоляции электрокабелей до 6кВ. В то же время ведущие зарубежные производители решают указанные проблемы путем реакторной модификации (сополимеризации) базовых марок ПЭ, позволяющих подавлять водно-древовидную деградацию изоляции (современные технологии Supercure, Superclean (Borealis) и др.).

3. «Химическое» отверждение ПЭ с помощью пероксидов - самая распространенная на сегодня в России («Камский кабель», «Кавказкабель», «Иркутсккабель», «Электрокабель-Кольчугино», «Севкабель», «Южкабель» и др.) технология для средне- и крупногабаритных кабелей среднего и высокого напряжения – невысокая степень сшивания; простое, но громоздкое аппаратурное оформление, требует жесткого контроля за температурно-временными параметрами процесса, выделяются токсичные химпродукты. Таким образом, технологические и научно-методологические аспекты проведения эффективной сшивки независимо от способов воздействия на полиэтилен, и, как следствие, квалифицированного контроля за качеством получаемой изоляции - имеют первостепенное значение. Несоблюдение технологических режимов отверждения и отсутствие быстрых и надежных методов оценки качества готовой продукции, приводит к значительному снижению времени эксплуатации кабельных изделий.

В этой связи диссертационная работа Скрозникова Сергея Викторовича, посвященная отработке методики быстрой оценки степени сшивания по величине плотности пространственной сетки и разработке модифицированной системы отверждения для ускорения процесса сшивания, безусловно, является актуальной.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе.

Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

Во введении обоснован выбор темы работы, указаны основные ее задачи и цель. Литературный обзор посвящен описанию различных технологических способов получения СПЭ, указаны физико-химические, а также аппаратурные особенности для каждого способа. Приводится сравнение характеристик полимеров, отверженных различными способами. Подробно рассмотрены и проанализированы способы ускорения процесса отверждения ПЭ при-

менительно к каждому из методов, на основании большого количества как отечественных, так и зарубежных литературных источников.

В основной части диссертационной работы сначала приведены экспериментальные данные, показывающие, что промышленные образцы кабельной изоляции из СПЭ, изготовленные на различных заводах, имеют существенный разброс в таких показателях, как тепловая деформация и плотность сетки. Обобщая и анализируя полученные результаты испытаний, автор, во-первых - определил важный качественный критерий (не зависимо от способов сшивания ПЭ!), характеризующий максимально-стабильную сетчатую структуру полимера; установлено, что оптимальная плотность химической сетки обеспечивается при значениях $n_c = (7-11) \cdot 10^{-5}$ моль/см³; во-вторых, приведена доказательная база и аргументы, свидетельствующие о низкой эффективности оценки качества сшивки ПЭ по величине гель-фракции. То есть – общепринятый среди специалистов в области переработки высокомолекуляных соединений параметр «количество нерастворимого остатка или гель-фракции» не может служить количественной характеристикой степени сшивания и механических свойства СПЭ.

Известно, что температурные условия сшивки во многом определяют свойства готовых изделий. Автор показал, что при температурах, соответствующих эксплуатации кабельных изделий, прочностные свойства пероксидно-отверженного ПЭ несколько выше, чем у силанольно-отверженного и существенно выше, чем у радиационно-отверженного ПЭ, при одинаковых значениях плотности сетки. Важными с точки зрения технологических особенностей пероксидной сшивки являются данные по изучению влияния количества введенного дикумилпероксида (ПДК) на термостабильность готовых изделий, что доказывает невозможность достижения нужных свойств и регулирования качества отверженных композиций только лишь за счет ПДК. Как следствие, далее обосновывается необходимость и возможность использования ускорителей (коагентов) сшивки – полифункциональных, мультинасыщенных органических соединений, обеспечивающих более высо-

кую скорость и плотность пероксидной вулканизации. В частности, подробно исследованы возможности применения известного ускорителя сшивки эластомеров триметилолпропанатриметакрилата (ТМП). Проведенная оценка влияния данного соагента на плотность получаемой сетчатой структуры различных марок ПЭ и их упруго-деформационные свойства, позволила выявить количественные закономерности между заданной величиной плотности сетки и концентрацией введенного пероксида (ПДК) и соагента (ТМП).

Логическим завершением проведенного подбора эффективной пероксидной системы для сшивки ПЭ является завершающий этап работы, посвященный изучению термодинамической стабильности композиций ПЭ, имея ввиду плохую совместимость неполярных макромолекул с добавками высокополярных ускорителей сшивки (ТМП). Как результат - с применением комплекса научно-обоснованных методов удалось решить очень важную задачу по улучшению термодинамической совместимости указанных компонентов путем подбора т.н. компатibilизаторов - сополимерных добавок, обеспечивающих необходимый баланс морфологических и технологических свойств материала.

3. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность и новизна полученных результатов и сделанных по ним, заключений и выводов подтверждается, с одной стороны – сочетанием большого числа современных методов исследований структуры и свойств полимеров (ДСК, спектрофотометрия, термомеханика и др.); с другой – данными заводских лабораторных испытаний и большим практическим интересом к работе со стороны производителей как полиолефиновых компаундов, так и кабельной продукции.

4. Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Научная новизна

Автором установлено, что температурные условия сшивания и различия в степени кристалличности ПЭ напрямую влияют на прочностные свойства сетчатой структуры СПЭ при повышенных температурах.

На основании комплекса исследований выявлена зависимость плотности сетки СПЭ от концентрации добавленного пероксида и соагента сшивки для различных промышленных марок полиэтиленов низкой плотности (ПЭВД), позволяющая определять оптимальную рецептуру отверждающей системы для получения необходимой сетчатой структуры изоляционного слоя.

Оригинален реализованный автором подход для решения проблемы термодинамической несовместимости полярных соагентов (ускорителей пероксидной сшивки) с неполярным ПЭ за счет использования специальных добавок - компатибилизаторов.

Практическая значимость работы.

Показана нецелесообразность и неэффективность практического использования трудоемкого и малоинформационного метода «гель-фракции» по сравнению с оценкой степени сшивания ПЭ по величине плотности пространственной сетки.

Отработанная методика оценки плотности сетки на базе отечественного прибора «СМИП- РХТУ» рекомендована для практического применения на предприятиях кабельной отрасли для экспресс-оценки качества изоляции из СПЭ.

С практической точки зрения очень важной является возможность существенного (в ~ 1,5-2 раза!) увеличения производительности технологического процесса отверждения ПЭ (и, следовательно - снижения энергозатрат) за счет использования соагента - ускорителя пероксидной сшивки (полифункционального мономера ТМП) в сочетании с добавкой-компактибилизатором.

5. Конкретные рекомендации по использованию полученных результатов и выводов диссертации.

Разработанная в работе методика оценки качества получаемой сшитой структуры ПЭ на базе отечественного прибора «СМИП-РХТУ» подтвердила свою эффективность в заводских условиях и может быть рекомендована для тиражирования практически на всех предприятиях кабельной отрасли РФ, выпускающих силовые кабели с изоляцией из сшитого ПЭ.

6. Оценка содержания диссертационной работы, ее завершенности.

В целом диссертационная работа представляет собой логически завершенный труд, основанный на квалифицированном сочетании большого числа современных методов исследования структуры и технологических свойств полимерных композиций, и состоящий из последовательно взаимосвязанных разделов.

7. Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации, мнение о научной работе соискателя в целом.

Замечания по содержанию работы:

1. Среди большого числа полифункциональных мономеров (акрилатов, метакрилатов, бисмалеимидов, циануратов и др.) - достаточно подробно описанных в литературном обзоре - автор ограничился изучением в качестве соагента сшивки ПЭ только производных олигоэфираакрилатов (ТМП). Вместе с тем, представляют интерес хорошо зарекомендовавшие себя как ускорители пероксидной вулканизации ненасыщенных эластомеров триаллилцианурат и его производные (ТАС, ТАIC), цинковая соль диметакрилата и т.п. При этом следует иметь в виду, что все из приведенных соединений является продукцией зарубежных производителей. В этой связи, целесообразно было обозначить ориентиры для решения вопросов импортозамещения в данной сфере.

2. Отсутствуют данные по изучению кинетики отверждения модифицированных полифункциональной добавкой ТМП композиций на основе различных марок ПЭ.

3. В разделе 2.2.1 «Приготовление композиций и изготовление образцов» не в полной мере отражены условия изготовления стандартных образцов для испытаний полиэтиленовых композиций согласно действующей НТД на ПЭВД (ГОСТ 16377).

4. В разделах 3.1, 3.2 и 3.3 при обсуждении влияния различных химических добавок (ПДК, ТМП, СЭВА и т.п.) в СПЭ композициях не указываются размерности численных значений концентраций - % масс. или % вес.

Замечания по оформлению диссертации:

В тексте диссертационной работы допущен ряд неточностей и орфографических ошибок:

1. с.55, раздел 2.1 Объекты исследований, в табл.2.4 – неверно указана размерность ПТР – г/10мин.
2. с.69, орфографическая ошибка (описка) в слове «калориметр»
3. с.71 раздел 2.2.9 - орфографическая ошибка (описка) в слове «тераомметр»
4. с.84, таблица 3.3.- неверно указана размерность параметра относительного удлинения при разрыве (%).
5. с.92 – опечатка по тексту в нумерации рисунка – 3.13в.

Отмеченные замечания и недостатки не снижают научной ценности и практической значимости проделанной соискателем работы. Диссертация содержит обширный экспериментальный материал, выполнена с использованием современных и оригинальных методов исследования. Несомненным плюсом и доказательством значимости полученных в работе результатов является полученное автором положительное решение на выдачу патента по заявке №2014113603/04 «Термодинамически стабильная сшивающаяся полиолефиновая композиция с ускорителем отверждения триметилолпропантриметакрилатом».

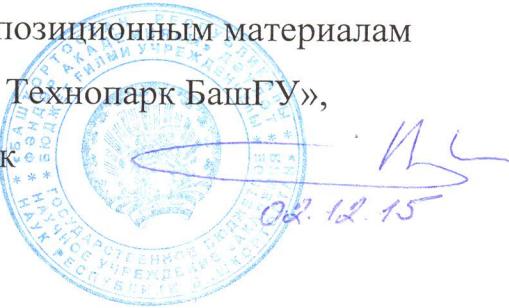
Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

8. Заключение о соответствии диссертации критериям....

В целом рассматриваемая диссертационная работа является законченным научным исследованием и подтверждает высокую квалификацию автора. Диссертация соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842. Автор диссертационной работы Скrozников Сергей Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности: 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов.

Главный ученый секретарь
ГБНУ «Академия наук Республики Башкортостан»,
зав. лабораторией по композиционным материалам
«Инновационного центра Технопарк БашГУ»,
кандидат химических наук

Р.И. Аблеев



Аблеев Руслан Иршатович – 450008, г.Уфа, ул.Кирова, 15, к.213; р.т.:
(347)272-8522, моб.т.: +79272389376.

