

ИННОВАЦИИ

УДК 678.7:678.4

ИННОВАЦИИ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ КАБЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

© Р. И. Аблеев *, Р. Н. Гимаев

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, Уфа, 450074, ул. Фрунзе, 32.
Тел./факс: +7 (347) 272 28 67.
E-mail: AbleevRI@yandex.ru

Рассмотрен мировой опыт и перспективы использования нового класса универсальных полимерных материалов – термопластичных эластомеров, или термоэластопластов, в качестве изоляции и оболочки проводов и кабелей. Приведены практические результаты собственных инновационных разработок в этой области.

Ключевые слова: полимерные электроизоляционные компаунды, термопластичные эластомеры, динамическая вулканизация.

Первым электроизоляционным материалом была обыкновенная бумага, в 1795 году бумагой начали обматывать телеграфные провода. В 1894 г. появились силовые электрокабели с пропитанной маслом бумажной изоляцией. В середине 19 века (при прокладке подземных коммуникаций в Европе) с помощью гуттаперчи научились защищать провода и кабели от воздействия влаги, и с освоением технологии вулканизации резиновая изоляция прочно и надолго вошла в кабельную индустрию. Лишь по окончании II Мировой войны взамен резиновой изоляции начали применять термопласты: внедрение в кабельное производство в начале 1950-х годов полиэтиленовых композиций открыло дорогу для экструзионных полимерных изоляционных материалов [1].

Типовая конструкция большинства электрокабелей представляет собой металлический проводник (медь или алюминий), окруженный диэлектрическим слоем изоляции и защитной оболочкой. Главные требования к материалу изоляции – высокие диэлектрические свойства, а к внешней оболочке – стойкость воздействиям агрессивных факторов окружающей среды. Наиболее важными и общепринятыми для оценки эксплуатационных свойств электрокабелей, рассчитанных на напряжение до 150 кВ, являются следующие параметры [2]: удельное сопротивление изоляции, диэлектрическая постоянная, тангенс угла диэлектрических потерь и электрическая прочность на пробой. Среди важнейших качеств внешней (защитной) оболочки кабельных изделий следует отметить стойкость к действию огня, высоких температур и химических агентов.

В качестве электрической изоляции и защитной оболочки проводов и кабелей разных марок применяют в основном три класса полимеров: традиционные резины, полиолефины и поливинилхлоридные пластикаты. Главными электроизоляционными материалами для производства кабельной продукции в мире на сегодняшний день остаются полиолефины: почти 10% выпускаемого в мире полиэтилена (5 млн. тонн ежегодно) расходуется на производство

широкого ассортимента кабельных компаундов. В то же время в кабельной отрасли России и стран СНГ наиболее распространенными остаются ПВХ-пластикаты: более 60% от общего объема потребляемых полимерных материалов, в то время, как в мире – 10% и в европейских странах – до 30% [3]. Однако на сегодня весьма актуальным является вопрос о применении относительно нового класса полимеров – термопластичных эластомеров (ТПЭ), или термоэластопластов (ТЭП).

Мировой опыт производства и эксплуатации проводов и кабелей с использованием ТПЭ совсем невелик: зарубежные производители начали применять этот класс полимерных материалов около 30 лет назад [1]. Первым примером использования ТПЭ считается замена материала оболочки геофизических кабелей - резины на базе хлоропрена - на термопластичный полиуретан. С 1980-х ТПЭ на основе полиуретанов, полиолефинов и сополиэфиров получили серийное применение в некоторых видах кабельной продукции.

Считается, что первые упоминания о смешанных системах пластика с каучуком датируются 1944 г., в работе R. A. Emmett [4] описаны смеси бутадиен-нитрильного каучука с поливинилхлоридом. Однако история возникновения нового класса полимерных материалов, сочетающих в себе свойства термопластов и сшитых эластомеров, началась в конце 1950-х годов с появления на рынке первых марок термопластичного полиуретана и стирол-бутадиен-стирольных эластомеров. В 1959 г. фирма "B. F. Goodrich" выпустила первую коммерческую марку полиуретана Эстан (Estane). Примерно в это же время появился материал под маркой Крагон (Kraton) от компании "Shell Chemical" – ТПЭ на основе блоксополимера стирола.

Динамически вулканизированные олефиновые ТПЭ были впервые описаны в [5] при получении ударопрочной композиции на основе смеси полипропилена (ПП) и полиизобутилена, содержащей различные количества частично-сшитого эластомера. А первые сшитые смеси полипропилена с этилен-

* автор, ответственный за переписку

пропилен-диеновым каучуком (СКЭПТ) были получены М. Holzer с сотрудниками в 1966 г. Пионером же среди промышленных марок считается выпущенный в 1971 г. фирмой “Uniroyal” новый материал под маркой ТПР (TPR) – вулканизованный ТПЭ, полученный по новой технологии методом «динамической вулканизации» системы ПП+СКЭПТ. Только для олефиновых термоэластопластов существует этот простой и эффективный способ приготовления компаунда путем интенсивного механического смешения каучука с пластиками. В качестве термопластов используются гомо- или сополимеры этилена и пропилена, а для создания эластомерной фазы известно применение самых различных каучуков – натурального, изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, бутилкаучука, этилен-пропиленовых, эпихлоргидриновых, пропиленоксидных, силоксановых, фторкаучуков и др. При этом за счет полной или частичной вулканизации каучуковой фазы с помощью различных вулканизирующих систем (серной, пероксидной, смоляной) появляется возможность осуществлять модифицирование физико-химических и эксплуатационных характеристик материалов. Это достигается благодаря образованию в процессе смешения в специальных смесителях или экструдерах и одновременной вулканизации характерной гетерофазной структуры, представляющей собой мелкодисперсную (субмикронную) вулканизованную фазу эластомера в непрерывной среде термопласта.

Во многом благодаря внедрению этой технологии в мире появились очень популярные сегодня материалы. В 1981 г. американской фирмой “Monsanto”

на рынок был выпущен термопластичный вулканизат марки Сантопрен (Santoprene), а позднее разработаны и другие марки динамических вулканизатов (Джеоласт (Geolast) и Вайрам (Vugam)). Сегодня “Monsanto”, преобразованная в компанию “Advanced Elastomer Systems” (AES), является подразделением крупнейшего нефтехимического концерна “ExxonMobil Chemical” и выпускает около 100 различных марок этих материалов общим объемом свыше 100 тыс. тонн в год [6].

Очевидная простота и скорость переработки плюс безотходность технологии сразу же сделали ТПЭ-материалы очень популярными: в последние годы наблюдается устойчивая тенденция к росту производства ТПЭ, ежегодный прирост составляет от 10 до 15% и по прогнозам к 2008 г. объем потребления этих материалов только в странах Западной и Центральной Европы достигнет 400–500 тыс. тонн. При этом наибольший спрос предсказывают блоксополимерным стирольным ТПЭ и «динамическим вулканизатам».

На рис. 1 приведена общая схема всех типов полимерных материалов, обладающих свойствами термопластичных эластомеров. Современные маркетологи, как правило, разделяют большое количество ТПЭ на 2 группы (в зависимости от химического состава и способа получения): блок-сополимерные («реакторные») и полимерные смеси [7]. К первой группе относят полиуретановые, полиамидные, сополимерные стирольные и полиэфирные ТПЭ, во вторую группу входят термопластичные олефиновые, динамически вулканизованные, виниловые и супер-ТПЭ.

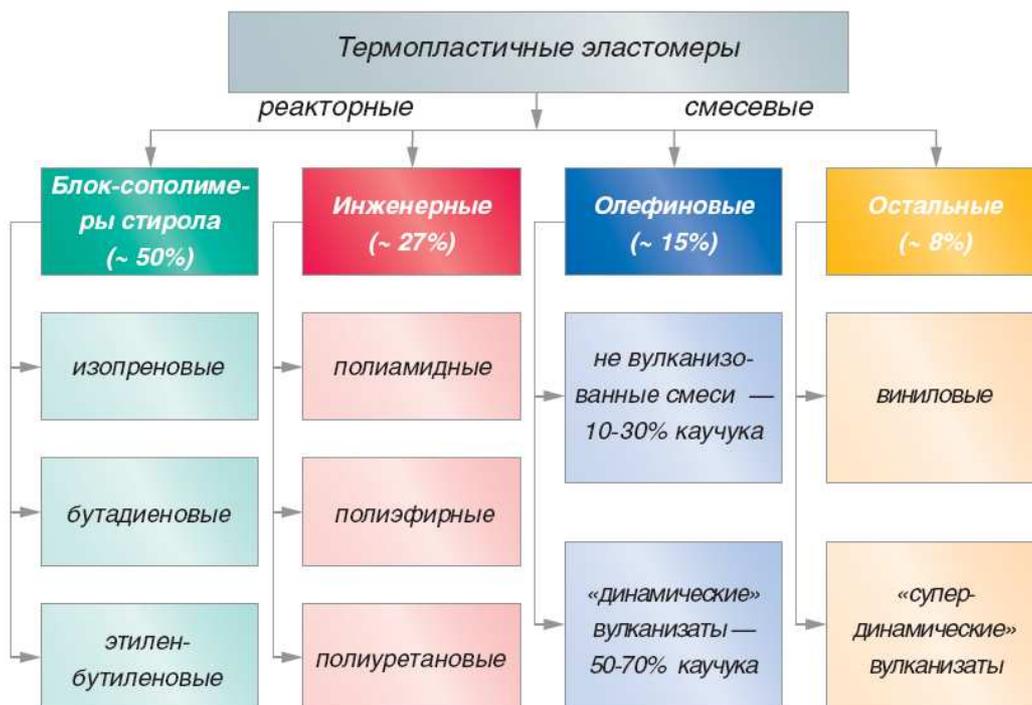


Рис. 1. Типология ТПЭ.

Полиуретановые, полиамидные и сополиэфирные часто выделяют в отдельную группу – «инженерные ТПЭ», подчеркивая их исключительные механические характеристики. Особый интерес представляют сополиэфирные материалы. В 1972 г. фирма DuPont первой выпустила на рынок ТПЭ марки «Хайтрел» (Hytrel) сополимер тетрабутилентерефталата и полиалкиленэфира, обладающий более высокой тепло-, влаго-, химстойкостью и технологичностью, чем известные в то время термопластичные полиуретаны. Позже фирма Akzo (ныне DSM) разработала торговую марку «Арнител» (Arnitel), а фирма Ticona – «Ритефлекс» (Riteflex), получившую применение в жестких и мягких узлах ответственных деталей машиностроения в качестве защитных прокладок и стойких уплотнителей. В 1985 г. фирма Eastman разработала первый «чисто сополиэфирный» ТПЭ марки «Экдел» (Ecdel), используемый для изготовления герметичных упаковок медицинских препаратов (I.Y bags). В завершение следует упомянуть о самом молодом классе ТПЭ (на рынке с 2003 г.), так называемых «супердинамических вулканизатах» (super-TPE) – материалах, максимально приближенных по своим потребительским свойствам к самым лучшим терморезактивным каучукам [8].

Сегодня за рубежом выпускается широкий спектр термопластичных эластомерных материалов (известно всего около 50 видов ТПЭ – более 700 марок!), обладающих разнообразным комплексом важных эксплуатационных свойств. Несмотря на повышенный интерес к данному типу полимерных материалов, проявляемый в последние годы во всем мире, технология получения и выпуск различных видов ТПЭ в промышленном масштабе на предприятиях РФ только зарождается. Это связано с рядом причин: во-первых, с особенностями технологии синтеза и необходимостью специального оборудования, во-вторых, с низким уровнем развития отечественного рынка потребления этих материалов.

Самыми популярными среди кабельных марок ТПЭ являются, безусловно, Сантопрены. Фирма производитель (AES) рекомендует их в качестве изоляции и/или оболочки разнообразных видов кабельной продукции [9].

Недавно появившиеся на мировом рынке, более дорогостоящие виды ТПЭ, прежде всего, сополиэфирные (Арнител, Хайтрел и т.п.), зарубежные производители рекомендуют в качестве оболочковых материалов для кабелей, применяющихся в сейсмозащитке, нефтегазодобыче, подводных и подземных шлангокабелях, то есть там, где требуются повышенная механическая и химическая стойкость, низкая водопроницаемость и стойкость к гидролизу [10].

В целом же выпуск электрокабелей на базе термоэластопластов, по данным специалистов головного института кабельной отрасли РФ ОАО «ВНИИКП», пока не превышает 15% по отношению к аналогичным кабелям с применением резин.

Однако в последнее время наблюдается повышенный интерес к ТПЭ, в том числе у российских производителей кабельной продукции. Это обусловлено, с одной стороны, простотой и высокой скоростью технологического процесса наложения ТПЭ на жилу, прекрасными эксплуатационными характеристиками компаундов, а также полной утилизируемостью при переработке. С другой стороны, большинство кабельных заводов не имеют технологических линий непрерывной вулканизации, предпочитая оборудование для экструзии, а процесс приготовления резиновых смесей считается трудоемким и малоперспективным с точки зрения экологии.

Сегодня на рынке отечественных ТПЭ следует отметить 3-х потенциальных производителей этого вида продукции.

1. ЗАО «Объединенная компания Полипластик-Технопол» (г. Москва), предлагающая 2 типа термоэластопластов – сополиэфирные марки «Hytrel» (по лицензии фирмы Дюпон) и олефиновые ТПЭ под маркировкой «Армлен ПП ТЭП».

2. ЗАО «Кварт» (г. Казань) в 2004 г. запустил технологическую линию по производству олефиновых «динамических» вулканизатов марки «Квартпрен» для автомобилестроения и стройиндустрии.

3. ЗАО «Научно-производственная компания «Полимер-Компаунд» (г. Томск) с 2004 г. производит олефиновые термоэластопласты марки «Томполен» ПП-305К-М для изоляции кабелей и проводов в количестве около 250 тонн в год.

Нельзя не отметить, что приоритет в данной области принадлежит химикам Башкортостана: прогрессивная технология получения ТПЭ методом «динамической вулканизации» впервые в промышленном масштабе была освоена в г. Уфе на базе ОАО «Уфаоргсинтез» в 1999 г., причем именно на примере электроизоляционных компаундов на основе смесей полипропилена и СКЭПТ. Разработанные в Башгосуниверситете (совместно со специалистами ОАО «ВНИИКП» и ОАО «Уфаоргсинтез») термопластичные эластомерные композиции прошли испытания на предприятиях кабельной отрасли при изготовлении изоляции и оболочки различных изделий взамен традиционных резин и ПВХ-пластикатов, в частности:

- при выпуске установочных кабелей и проводов для подвижного ж/д состава и городского электротранспорта;
- изоляции и оболочки силовых кабелей;
- изоляции нефтяных и геофизических кабелей;
- при изготовлении изоляции высоковольтных автотрансформаторов зажигания, спиральных проводов для медтехники, телефонных линейных шнуров, кабелей управления и сигнальных проводов.

Всего в течение двух лет на ОАО «Уфаоргсинтез» было выпущено около 40 тонн материала. По результатам технологических испытаний олефиновый термоэластопласт был рекомендован для серийного использования в качестве изоляции установочных проводов и кабелей для электротранс-

порта. Материал был защищен патентом РФ в 2001 г. (№2156003). В 2003 г. БашГУ передал разработку по лицензионному договору для промышленного внедрения ЗАО «Научно-инвестиционный центр «Кабельные технологии» (г. Москва), и с 2004 г. уже в условиях ЗАО «НПК Полимер-Компаунд» (г. Томск) начат промышленный выпуск (до 250 тонн в год) кабельного термоэластопласта под маркой «ТЭП ПП305К-М», предназначенного для изготовления изоляции установочных проводов и кабелей на напряжение 660–4000 В.

Согласно решению Департамента локомотивного хозяйства РЖД данные марки рекомендованы к применению для ремонта подвижного ж/д состава, городского электротранспорта и метрополитена взамен устаревших марок с изоляцией из резины. Основные преимущества нового материала по сравнению с традиционной резиновой изоляцией:

- расширенный температурный диапазон эксплуатации и как следствие увеличение срока службы изделий с 12 до 20 лет;

- улучшение массогабаритных параметров кабеля за счет малого удельного веса полимерной изоляции и сокращения сечения медной жилы;

- значительное (в 2–4 раза) сокращение технологического цикла производства кабеля за счет перехода от двухстадийного (вальцевание и вулканизация) процесса к экструзии в одну стадию.

Серийный выпуск новых марок кабельной продукции (ППСТВМ, ППСТВМ-1 и КПСТВМ) осуществляется на ЗАО «Сибкабель» (г. Томск). На сегодняшний день реализовано более 50000 км проводов и кабелей различных модификаций. Изделия унифицированы: вместо шести марок введены две, которые по своим эксплуатационным характеристикам перекрывают весь диапазон ранее выпускаемых проводов и кабелей аналогичного назначения.

Таким образом, перспективы использования термопластичных эластомерных материалов в кабельных изделиях выглядят вполне реальными, причем это касается не только динамических вулканизатов, но и представителей других классов – стирольных, уретановых, полиэфирных.

Дальнейшее развитие инновационных разработок связано с получением новых марок отечественных ТПЭ, обладающих спектром улучшенных свойств и преимуществ: повышенной тепло-, масло-, бензостойкостью в сочетании с высокими диэлектрическими параметрами, негорючестью и технологичностью. Сегодня в России практически полностью отсутствует производство ТПЭ с повышенной стойкостью к действию агрессивных сред. Расширение областей применения термоэластопластов, а также дефицит ряда агрессивно-стойких каучуков, которые в РФ по тем или иным причинам не производятся в настоящее время – полихлоропрен, хлорсульфированный полиэтилен, акрилатные каучуки – предопределяют необходимость организации выпуска доступных полимерных компаундов

на базе ТПЭ для кабельной и других отраслей промышленности.

В качестве одного из направлений в разработке полимерных компаундов с повышенной стойкостью к агрессивным средам нами рассматриваются ТПЭ на основе виниловых пластиков, которые используются за рубежом в различных отраслях промышленности, составляя конкуренцию резине, полиуретану и другим более дорогим ТПЭ. В 2006 г. в рамках научно-исследовательских работ, проводимых в лаборатории по композиционным материалам БашГУ совместно с производителями полимерной продукции и кабельных изделий, разработан новый полимерный компаунд на основе термопластичного винилового эластомера (ТПВЭ) с повышенной стойкостью к нефтепродуктам [11]¹. Материал успешно прошел расширенные технологические испытания и был рекомендован к применению в качестве защитной оболочки кабелей питания установок центробежных электронасосов в нефтедобывающей отрасли с температурой эксплуатации до +140 °С. В 2007 г. в производственных условиях уфимского предприятия «АМЕРИКо» отработана технология и наработано 60 тонн ТПВЭ марки «Тамерлен»², переданного в ОАО «Роскат» (г. Самара) для изготовления нефтекабелей. На сегодняшний день около 500 км нефтепроводных кабелей марки КПВТБКП с оболочкой из разработанного материала приняты в эксплуатацию подразделениями ОАО «ТНК-ВР» и «Роснефть» на нефтепромыслах Западной Сибири.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mead J. L., Tao Z., Liv H. S. // Rubber Chemistry and Technology. 2002. Vol. 75. №4. P. 701–712.
2. Bartnikas R., Srivastava. Characteristics of Cable Materials in Power and Communication Cables. New York: IEEE Press. 2000. –345 p.
3. Миткевич А. С., Паверман Н. Г., Елагина А. Н. // Кабели и провода. 2007. №1. С. 3–7.
4. Setua D. K., Soman C., Bhowmick A. K. // Polymer Engineering and Science. 2002. Vol. 42. №1. P. 10–18.
5. Пат. США № 3037954 (12.03.1962г.)/ Gessler A. M., Hasslet W. H.
6. Савельева Н. В., Ланина Т. Ф., Пыжова Е. Д., Гринько Д. В. // Каучук и резина. 2006. №2. С. 10–14.
7. Eller R. Overview of TPE: Technology, Markets, Industry Structure and Value Added Growth Opportunities. // Thermoplastic Elastomers Asia. Bangkok. 2004. P. 7–15.
8. Wilson H. W. // Plastics Additives and Compounds. 2004. №11–12. P. 22–25.
9. Coran A. Y., Patel R. P. Thermoplastic Elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends. // Thermoplastic Elastomers. New York: Hanser/Gardner. 1996. –540 p.
10. Aussems A. // Wire. 2006. №5. P. 25–27.
11. Аблеев Р. И., Гимаев Р. Н. // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14. №2. С. 5–14.

Поступила в редакцию 20.06.2007 г.

После доработки – 11.12.2007 г.

¹ Данная разработка проводилась в рамках инновационного проекта, при финансовой поддержке Академии наук РБ и ЗАО «АМЕРИКо» (№Г/Р 01.2007.03612).

² Зарегистрированный торговый знак на продукцию ЗАО «АМЕРИКо».