

Современные полимерные материалы для кабельной промышленности

Руслан Иршатович Аблеев — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.
Рагиб Насретдинович Гимаев — доктор технических наук, научный руководитель лаборатории.

ТПЭ (термопластичные эластомеры или термоэластопласты)

Мировой опыт производства и эксплуатации проводов и кабелей с использованием термопластичных эластомеров 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 термопластичные эластомеры на основе полиуретанов, полиолефинов и сополиэфиров получили серийное применение в некоторых видах кабельной продукции. Относительно недорогие марки ТПЭ — динамически-вулканизованные (Сантопрены) и на основе блоксополимеров стирола (тефаблоки) — в настоящее время достаточно широко используются в производстве автопроводов и телекоммуникационных кабелей, строительных, силовых и других марок (см. ниже) — взамен терморезиновых резин (хлоропреновых, хлорсульфополиэтиленовых, этилен-пропилен-диеновых и др.) и ПВХ-пластикатов.

Самыми популярными среди кабельных марок ТПЭ являются, безусловно, Сантопрены. Фирма производитель («AES») рекомендует их в качестве

изоляции и оболочки разнообразных видов кабельной продукции [2], а именно:

- для контрольно-измерительной техники — аудио/видео, мультикоаксиальные, ленточные, телекоммуникационные, волоконно-оптические, контрольные и другие,
- в силовых — шахтные, сварочные, батарейные, нагревательные, для погружных насосов, систем безопасности; транспортных (автопровода зажигания, для датчиков АБС-систем, локомотивных, вагонных и других кабелей).

Образцы кабельной продукции с использованием термоэластопластов фирмы «AES» и рекомендации по применению электротехнических марок Сантопренов приведены в таблице.

Появившиеся на мировом рынке более дорогостоящие виды ТПЭ: прежде всего, сополиэфирные марки Арнител, Хайтрел и др.; зарубежные производители рекомендуют в качестве оболочковых материалов для кабелей, применяющихся в сейсморазведке, нефтегазодобыче, подводных и подземных шлангокабелей, то есть там, где требуются повышенная механическая и химическая стойкости, низкая водопроницаемость и стойкость к гидролизу [3].

В целом же выпуск электрокабелей на базе термоэластопластов по данным специалистов ОАО

Рекомендуемые для применения кабельные марки Сантопренов

№ п/п	Вид кабельной продукции	Марки ТЭП		Ссылка на НТД
		Для изоляции	Для оболочки	
1.	Гибкие, спиральные провода и кабели	San 261-87 и 451-87	San 251-87 и 251-80	UL 62 flexible wire (гибкие провода), SEO, SEOW
2.	Контрольно-измерительные провода и кабели	San 453-45	San 453-45	UL 1277, CSA jacket approval (требования для оболочки), ICEA 82-552
3.	Подводные кабели	San 261-87	San 101-80	UL submersible pumps (погружные электронасосы)
4.	AWM — кабели	San 451-87 и 453-45	San 451-87 и 453-45	UL AMWmisc
5.	Автомобильные	San 251-92 и 453-45	—	SAE J1128, types GPT, HDT SAE J1127, type SGE

Примечание: в маркировке Сантопренов — 1-я цифра указывает цвет (1-черный, 2- натуральный); 2-я цифра обозначает области применения (0-общего назначения, 1-9 — специальные марки, в т.ч. 5 — негорючие; 3-я цифра — твердость по Шору (в шкале А (1) и в шкале Д (3)).

«ВНИИКП» пока не превышает 15% по отношению к аналогичным кабелям с применением резин. При этом 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.

Термопластичные эластомеры: история появления и современное состояние

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 Кратон (Kraton) от компании «Shell Chemical» — термопластичный эластомер 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-пропилен-диеновым каучуком (СКЭПТ) были получены M.Holzer с сотрудниками в 1966 г. Пионером же среди промышленных марок считается выпущенный в 1971 г. фирмой «Uniroyal» новый материал под маркой ТПР (TPR) — вулканизированный 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, этиленпропиленовых, 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) вулканизированную фазу эластомера в непрерывной среде термопласта.

Таким образом, процесс получения ТПЭ данным методом состоит из двух стадий:

- смешения эластомера и термопласта при температурах на 20-30° выше температуры плавления пластика в высокоскоростном смесителе до образования расплава;
- последующего введения вулканизирующего агента и перемешивания до максимальной вязкости.

При вулканизации эластомера происходит увеличение вязкости расплава смеси до максимальных значений, и за счет больших деформаций



Руслан Иршатович Аблеев — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

сдвига ($\geq 2000 \text{ с}^{-1}$) мелкодисперсные частички резины размером $\sim 1\text{-}2 \text{ мкм}$ равномерно распределяются в объеме термопласта. При этом существенно изменяются свойства материала — прежде всего, пропорционально степени сшивки возрастают упруго-деформационные свойства (прочность и относительное удлинение при разрыве), одновременно снижается до нуля предел текучести при растяжении полимера. По физико-механическим параметрам ТПЭ близки к вулканизатам соответствующих каучуков, но в отличие от них эти материалы способны перерабатываться на оборудовании для термопластов.

Во многом благодаря внедрению этой технологии в мире появились очень популярные сегодня материалы. В 1981 г. американской фирмой «Monsanto» на рынок был выпущен полностью сшитый термопластичный вулканизат марки Сантопрен (Santoprene). Интересно, что компания «Monsanto» была одной из многих в штате Огайо (г.Акрон), где занимались разработкой новых материалов и технологий для шинного производства. И хотя их работы не завершились разработкой новых шин. Был обнаружен новый прогрессивный класс полимерных материалов с неограниченными возможностями применения. После изобретения Сантопрена и других марок тер-

мопластичных вулканизатов (Джеоласт (Geolast) и Вайрам (Vyram)) «Monsanto» была преобразована в компанию «Advanced Elastomer Systems» (AES), которая сегодня является подразделением крупнейшего нефтехимического концерна «ExxonMobil Chemical» и выпускает около 100 различных марок этих материалов общим объемом свыше 50 тыс. тонн в год. Основной областью потребления безоговорочно является автомобильная промышленность. По данным производителей Сантопрена до 20% всех резино-технических деталей современных легковых автомобилей может быть изготовлено из этого материала [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 в 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

Рис. 1 Типология ТЭП



термопластичных эластомеров. Современные маркетологи, как правило, классифицируют разнообразную гамму ТПЭ на 2 большие группы (в зависимости от химического состава и способа получения) — блоксополимерные («реакторные») и полимерные смеси [7]. К первой относят — полиуретановые, полиамидные, сополимерные стирольные и полиэфирные ТПЭ, во вторую входят термопластичные олефиновые, динамически вулканизованные, виниловые и супер-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. компания «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), получившие применение в жестких и мягких узлах ответственных деталей машиностроения в качестве защитных прокладок и стойких уплотнителей. В 1985 г. «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 терморезиновым 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, особенностями технологии синтеза и необходимостью специального оборудования, а, во-вторых, низким уровнем развития отечественного рынка потребления этих материалов.

Производство ТПЭ в России

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

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

2. ЗАО «Кварт» (г. Казань) в 2004 г. запустил технологическую линию по производству олефиновых «динамических» вулканизатов марки «Квартопрен» для автомобилестроения и стройиндустрии (суммарная мощность до 2 тыс. т).

3. ЗАО «Научно-производственная компания «Полимер-Компаунд» (г. Томск) с 2003 г. освоил технологию «динамической вулканизации» и производит олефиновые термоэластопласты марки Томполэн ПП-305К-М для изоляции кабелей и проводов в количестве около 250 тонн в год.

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 (совместно с ОАО «ВНИИКП») термопластичные эластомерные композиции прошли пробные испытания на предприятиях кабельной отрасли при изготовлении изоляции и оболочки различных изделий взамен традиционных резин и ПВХ-пластиков, в частности:

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

Всего в течение 2000-2001 г.г. на ОАО «Уфаоргсинтез» было выпущено около 40 тонн материала. По результатам технологических испытаний олефиновый термоэластопласт был рекомендован для промышленного внедрения в качестве изоляции установочных проводов и кабелей для электротранспорта. С 2003 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 (марки ППСТВМ, ППСТВМ-1 и КПСТВМ).

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 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. Официальным дилером этой продукции является ЗАО «Научно-инвестиционный центр «Кабельные технологии» (Москва) — патентовладелец моделей конструкций данных проводов.

В качестве одного из направлений в разработке полимерных компаундов с повышенной стойкостью к агрессивным средам рассматриваются термoplastичные эластомерные материалы на основе виниловых пластиков, которые используются за рубежом в различных отраслях промышленности, составляя конкуренцию резине, полиуретану и другим более дорогим ТПЭ. В последние годы в рамках научно-исследовательских работ, проводимых совместно с производителями полимерных материалов (ЗАО НПК «Полимер-Компаунд», ЗАО «АМЕРИКо» (г.Уфа)), разработан новый полимерный компаунд на основе термoplastичного винилового эластомера с повышенной стойкостью к нефтепродуктам (ТПВЭ Тамерлен и ТЭП-РVС 02-01К) [9]. Материал успешно прошел расширенные технологические испытания и рекомендован к применению в качестве защитной оболочки кабелей

питания установок центробежных электронасосов в нефтедобывающей отрасли с температурой эксплуатации до +140°C. На сегодняшний день около 500 км нефтепогружных кабелей с оболочкой из термoplastичного винилового компаунда приняты в эксплуатацию подразделениями «ТНК-ВР», «Сибнефть» и «Роснефть» на нефтепромыслах Западной Сибири.

Таким образом, перспективы использования термoplastичных 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 научно-исследовательских 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 агрессивностойких каучуков, которые в РФ по тем или иным причинам не производятся в настоящее время — полихлоропрен, хлорсульфированный полиэтилен, акрилатные каучуки — определяют необходимость организации выпуска доступных полимерных компаундов на базе ТПЭ для кабельной и других отраслей промышленности.

Литература

1. Mead J.L., Tao Z., Liv H.S. // Rubber Chemistry and Technology. 2002. Vol.75. №4, p. 701-712.
2. Coran A.Y., Patel R.P. Thermoplastic Elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends. In: Thermoplastic Elastomers, G. Holden, N.R. Legge, R. Quirk und H.E. Schroeder. New York: Hanser/Gardner, 1996. 540 p.
3. Aussems A. // Wire. 2006. №5, p. 25-27.
4. Setua D.K., Soman C., Bhowmick A.K. // Polymer Engineering and Science. 2002. Vol. 42. №1, p. 10-18.
5. Gessler A.M., Hasslet W.H. // U.S.Pat.№3037954 (1962г.).
6. Савельева Н.В., Ланина Т.Ф., Пыжова Е.Д., Гринько Д.В. // Каучук и резина. 2006. №2, с. 10-14.
7. Eller R. // Thermoplastic Elastomers Asia. Bangkok, Thailand. 2004. P. 7-15.
8. Wilson H.W. // Plastics Additives and Compounds. 2004. №11-12, p. 22-25.
9. Аблеев Р.И., Гимаев Р.Н. // Башкирский химический журнал. 2007. Том 14. №2. с. 5-14.