

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ТЕПЛОВОМУ СТАРЕНИЮ РЕЗИНОВЫХ ОБОЛОЧЕК НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА И ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

STUDY OF THERMAL AGING RESISTANCE OF RUBBER CABLE JACKETS MADE OF
POLYCHLOROPRENE AND CHLORINATED POLYETHYLENE

*S.M. Dudnik, postgraduate student, engineer JSC VNIIEK;
K.A. Zvezdenkov, Cand. Sc. (Engineering), Head of the
laboratory JSC VNIIEK;
T.A. Merkulova, Cand. Sc (Engineering), senior researcher
JSC VNIIEK;
M.V. Kolykhaeva, Cand. Sc (Engineering), senior researcher
JSC VNIIEK;
D.A. Kharchenko, Head of the laboratory JSC VNIIEK;
D.V. Novikov, Cand. Sc (Engineering), Head of the department JSC
VNIIEK, corr. member of the Academy of Electrotechnical Sciences of
Russian Federation*

*С.М. Дудник, аспирант, инженер ОАО «ВНИИКП»;
К.А. Звезденков, канд. техн. наук, заведующий
лабораторией ОАО «ВНИИКП»;
Т.А. Меркулова, канд. техн. наук, старший научный с
отрудник, ОАО «ВНИИКП»;
М.В. Колыхаева, канд. техн. наук, старший научный
сотрудник, ОАО «ВНИИКП»;
Д.А. Харченко, заведующий лабораторией
ОАО «ВНИИКП»;
Д.В. Новиков, канд. техн. наук заведующий отделением
ОАО «ВНИИКП», член-корреспондент Академии электро-
технических наук РФ*

Аннотация. В статье представлены результаты сравнительных испытаний резиновых оболочек на основе полихлоропрена и хлорированного полиэтилена по стойкости к тепловому старению при разных температурах. Анализ проведенных исследований показывает существенные различия резин на основе хлорированного полиэтилена и полихлоропрена по стойкости к тепловому старению. На основе экспериментальных данных была определена энергия активации (E_a) для резин на основе хлорированного полиэтилена и полихлоропрена.

Ключевые слова: сшитые кабельные материалы, резина на основе полихлоропрена, резина на основе хлорированного полиэтилена, тепловое старение, энергия активации E_a , резиновая оболочка кабельных изделий

Abstract. The article represents the results of long-term thermal aging of the studied rubbers at different temperatures. It was observed what heat resistance of rubber based on chlorinated polyethylene is significantly higher in comparison with rubber based on polychloroprene. The activation energies of both rubbers were determined.

Key words: cross-linked cable materials, polychloroprene rubber, chlorinated polyethylene rubber, thermal aging, activation energy, rubber cable jacket

Материал поступил в редакцию 02.04.2025

Материал принят в печать 23.04.2025

Автор, ответственный за переписку: С.М. Дудник

E-mail: s.dudnik@vniikp.ru

Резины на основе полихлоропрена для оболочек кабельных изделий занимают доминирующее положение, что прежде всего связано с уникальным комплексом эксплуатационных свойств полихлоропрена, накопленным опытом по разработке рецептур на его основе и

технологическим опытом его переработки. В последние годы разработчики рецептур материалов для кабельных изделий начали активно искать замену полихлоропреновому каучуку в рецептурах оболочек специальных кабельных изделий. Этот интерес вызван как дефицитом



полихлоропрена на мировом рынке, так и необходимостью оптимизации стоимости шланговых кабельных резин при сохранении заданного комплекса свойств.

Кроме того, следует отметить, что полихлоропрен обладает рядом недостатков. Одним из критических недостатков является его низкая стойкость к процессу подвулканизации. Подвулканизация – преждевременное образование пространственной сетки у резиновой смеси под действием температуры при стрейнинговании резиновой смеси и наложении оболочки при изготовлении кабельно-проводниковой продукции (КПП). Это связано с тем, что в процессе экструдирования резиновая смесь разогревается наиболее интенсивно за счёт внутримолекулярного трения. Необходимо также отметить сложности при работе с данными резиновыми смесями в летние периоды времени с учётом высокой температуры окружающей среды.

В последние годы кабельные заводы и производители резинотехнических изделий (РТИ) проявляют интерес к хлорсодержащему эластомеру – хлорированному полиэтилену (ХПЭ), по причине доступности его на рынке [1–2]. Из литературы известно, что свойства ХПЭ зависят от метода синтеза и степени хлорирования [3–4]. На данный момент наиболее популярными являются марки хлорированного полиэтилена с содержанием хлора 36 %, так как резины на его основе обладают оптимальным комплексом свойств.

За последние 20 лет развития промышленности синтеза каучука и внедрения в конструкции кабелей и проводов изоляции на основе этиленпропиленового каучука привело к тому, что потребителям кабельных изделий требуется КПП с длительно допустимой температурой на токопроводящей жиле (ТПЖ) до 90 °С, вместо 65 °С как это было ранее. Это обуславливает необходимость применения более теплостойкого материала оболочки. Лабораторные исследования показали, что резина на основе хлорированного полиэтилена является более теплостойкой по сравнению с резиной на основе полихлоропрена.

В [5] авторами было проведено сравнительное исследование свойств резин на основе полихлоропрена и хлорированного полиэтилена. Установлено, что у резиновой смеси на основе ХПЭ отсутствует подвулканизация при 120 °С и резина на его основе не уступает, а в некоторых случаях, превосходит резину на основе полихлоропрена. Анализ результатов теплового старения при температуре 100 °С резин на основе полихлоропрена показал, что некоторые марки данных резин достигают предельного значения по относительному удлинению 50 % в течение 30 суток, при этом относительное удлинение у резины на основе хлорированного полиэтилена в течение 90 суток старения находится на уровне 250 %. Стоит отметить, что данная стойкость

к тепловому старению достигается не только за счёт полимера, но и за счёт оптимальной рецептуры, а именно выбора типов ингредиентов и их дозировок.

Для определения энергии активации и прогнозирования наработки кабельных изделий необходимо было провести сравнительные испытания по стойкости к тепловому старению данных резин при нескольких температурах.

Поскольку предельно допустимая температура на ТПЖ составляет до 90 °С, и учитывая литературные данные [3, 6, 7], в которых описано, что ускоренное тепловое старение резин на основе полихлоропрена проводилось при температуре 100 °С, то в данной работе тепловое старение исследуемых резин проводилось начиная со 100 °С. Стандартизированными методами оценки надёжности резин ГОСТ Р ИСО 11346–2017 «Резина и Термоэластопласты. Оценка срока службы и максимальной температуры применения» выбор температур выдерживания должен быть основан на заранее известных примерных характеристиках старения испытываемого образца. При наиболее распространённом варианте оценки сроков службы тепловое старение проводится не менее чем при 3 разных температурах с шагом 10 °С. Однако для некоторых материалов, в частности для хлорсодержащих полимеров, шаг старения в 10 °С может оказаться критичным (процессы, протекающие при температурах выше 110 °С, отличаются от химических процессов, протекающих при эксплуатационных температурах), что впоследствии приведёт к неправильной интерпретации получаемых данных. Применение современных разрывных машин, точно фиксирующих деформацию растяжения, и термических шкафов, которые поддерживают температуру старения с точностью ±1 °С, делает возможным проведение теплового старения резин с шагом 5 °С при следующих температурах: 100 °С, 105 °С, 110 °С, 115 °С и 120 °С.

Экспериментальные данные, полученные после теплового старения, были обработаны с помощью лицензионного программного обеспечения TableCurve 2d. Анализ проведённых исследований позволил выбрать математическую модель, описывающую зависимость относительного удлинения при разрыве от времени воздействия повышенной испытательной температуры, которая описана уравнением (1):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 + a\tau^{0,5}}{1 + b\tau^{0,5}} \quad (1)$$

где ε – относительное удлинение при разрыве, %;
 ε_0 – начальное относительное удлинение при разрыве, %;
 a, b , – коэффициенты уравнения;
 τ – время воздействия повышенной испытательной температуры, ч.

Полученные зависимости обладают высоким коэффициентом корреляции $r^2 > 0,98$.

Данная математическая модель была использована для обработки полученных данных как для резины на основе хлорированного полиэтилена, так и для резины на основе полихлоропрена.

Зависимости изменения относительного удлинения от времени старения при температурах 100–120 °С приведены на рис. 1.

По полученным данным было определено время достижения предельного состояния (50 % относительного удлинения при разрыве резины) при выбранных температурах старения, результаты приведены на рис. 2.

Результаты, приведённые на рис. 2, подтверждают нелинейный характер зависимости относительного удлинения при разрыве от температуры и времени воздействия.

На рис. 3 приведены обобщённые результаты по обработанным с помощью лицензионного программ-

ного обеспечения TableCurve 2d данным по старению резины на основе полихлоропрена.

Сопоставление данных, представленных на рис. 2 и 4, показывает значительную разницу во времени достижения предельного состояния резины на основе хлорированного полиэтилена в сравнении с резиной на основе полихлоропрена, что подтверждает возможность увеличения сроков службы кабельных изделий в случае применения разработанной резины на основе хлорированного полиэтилена.

Данные по времени достижения предельного состояния были использованы для построения прямых в координатах логарифм времени от обратной температуры, тангенс угла наклона данных прямых пропорционален значению энергии активации процессов, протекающих в резине при тепловом старении. Зависимость времени достижения предельного состояния от температуры можно определить по уравнению Аррениуса (2):

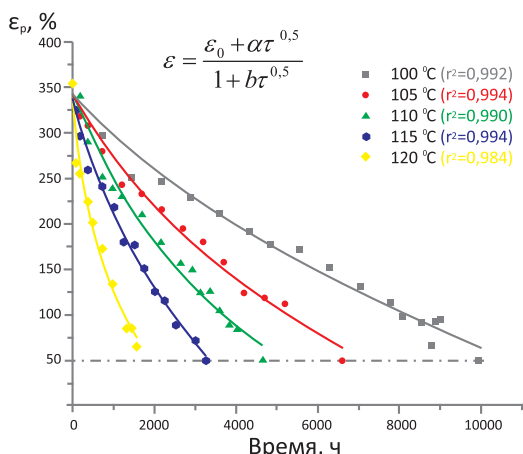


Рис. 1. Изменение относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) резины на основе хлорированного полиэтилена с 40%-ным содержанием каучука в процессе теплового старения при различных температурах

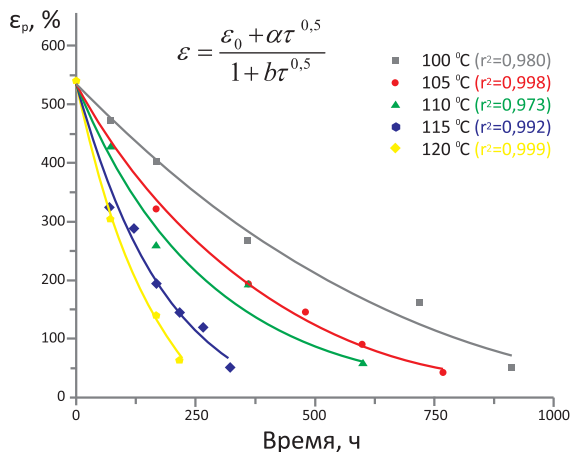


Рис. 3. Изменение относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) резины на основе полихлоропрена с 40%-ным содержанием каучука в процессе теплового старения при различных температурах

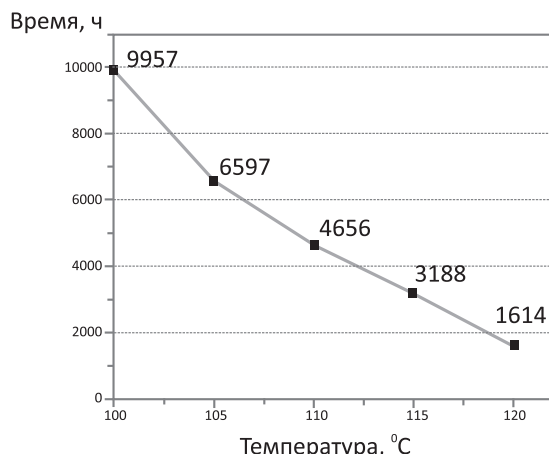


Рис. 2. Зависимость времени достижения предельного состояния резины на основе хлорированного полиэтилена от температуры теплового старения

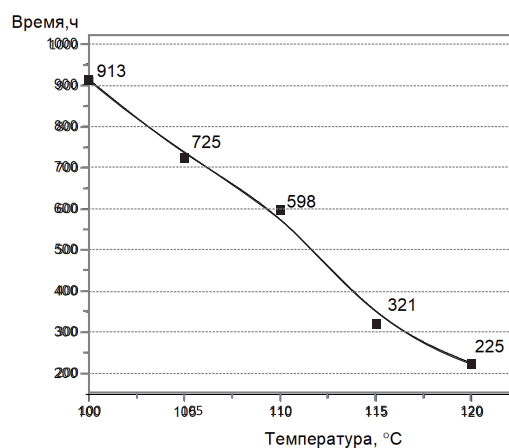


Рис. 4. Зависимость времени достижения предельного состояния резины на основе полихлоропрена от температуры теплового старения



$$\tau = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

где τ – время;
 A – предэкспоненциальный множитель;
 Ea – энергия активации;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура в К.

На рис. 5 приведены зависимости логарифма времени достижения предельного состояния от обратной температуры для резин на основе хлорированного полиэтилена и полихлоропрена.

На основе графиков, приведённых на рис. 5, были определены энергии активации процессов, протекающих в резинах при тепловом старении. Определено, что Ea (40 % резины на основе ХПЭ) = 106 кДж/моль, а Ea (40 % резины на основе полихлоропрена) = 88 кДж/моль.

Полученные данные по значению энергии активации могут быть использованы при определении времени воздействия повышенной испытательной температуры для подтверждения заданной наработки кабельного изделия. Для кабельных изделий с оболочкой на основе полихлоропрена предъявляются требования по наработке в 50 тыс. ч при температуре 55 °С, применение резины на основе хлорированного полиэтилена позволит увеличить показатели по наработке до 85 тыс. ч при температуре 65 °С, при этом значения относительного удлинения при разрыве будут больше 100 %. Аппроксимация зависимостей, представленных на рис. 5 до температуры 90 °С, позволяет определить время достижения предельного состояния для резины на основе хлорированного полиэтилена – 27086 ч, аналогичный показатель для резины на основе полихлоропрена – 2229 ч. Таким образом, очевидно, что применение оболочек на основе хлорированного полиэтилена может иметь преимущество в том числе и по стойкости к тепловому старению при температурах 90 °С.

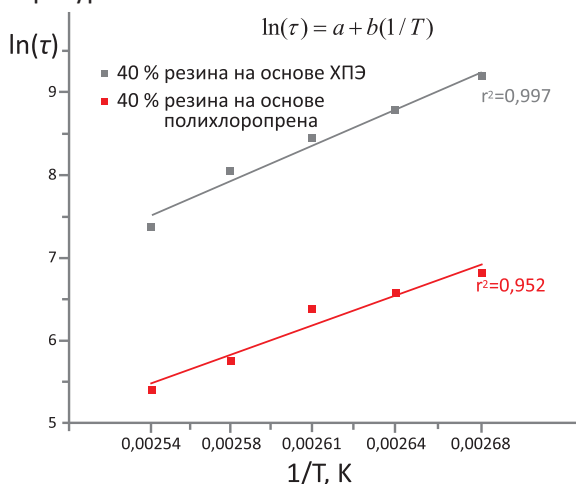


Рис. 5. Зависимость логарифма времени от обратной температуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбрана математическая модель, описывающая процессы теплового старения резиновых оболочек на основе хлорированного полиэтилена и полихлоропрена.

Экспериментально показано, что резиновая оболочка на основе ХПЭ является более теплостойкой по сравнению с резиновой оболочкой на основе полихлоропрена.

Определены значения энергии активации для резиновых оболочек на основе хлорированного полиэтилена и полихлоропрена, которые составляют 106 кДж/моль и 88 кДж/моль соответственно.

Применение хлорированного полиэтилена в качестве оболочки взамен полихлоропрена позволит повысить наработку кабельных изделий.

Список источников

1. Дудник С.М, Потапов Е.Э., Звезденков К.А. и др. Изучение влияния шунгита на свойства резин на основе хлорированного полиэтилена. // Каучук и резина. 2024. № 83. С. 48–53.
2. URL: <https://rubberworld.com/cpe-a-unique-polymer-for-rubber-and-plastics-extrusion/> (дата обращения: 27.03.2025).
3. Энциклопедия полимеров: [в 3 томах] / ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.). – М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. – 1152 с.
4. Ронкин Г.М. Современное состояние производства и применения хлорированных полиолефинов // Обзоры по важнейшим научным и научно-техническим проблемам химической промышленности в десятой пятилетке. – М.: НИИТЭХИМ, 1979. Вып. 1 (3). – 81 с.
5. Дудник С.М. Звезденков К.А., Т.А. Меркулова и др. Исследование возможности замены материала оболочки кабельного изделия на основе полихлоропрена на современный материал с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Вопросы электротехнологии. 2024. № 4. С. 48–54.
6. Григорьян А.Г., Дикерман Д.Н., Пешков И.Б. Технология производства кабелей и проводов с применением пластмасс и резин / Под ред. И.Б. Пешкова: учеб. пособие для вузов. – М.: Машиностроение, 2011. – 368 с.
7. Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. – М.: Химия, 1978. – 272 с.

List of References

1. Dudnik S.M., Potapov E.E., Zvezdenkov K.A., et al. Study of the effect of shungity on the properties of chlorinated polyethylene-based rubbers. // Caoutchouc and Rubber. 2024. No 83. P. 48–53.
2. URL: <https://rubberworld.com/cpe-a-unique-polymer-for-rubber-and-plastics-extrusion/> (date of access: 03.27.2025).
3. Encyclopedia of polymers: [in 3 volumes] / editorial board: V.A. Kabanov (chief editor). – M.: Soviet Encyclopedia, 1977. Vol. 3. – 1152 p.
4. Ronkin G.M. The current state of production and application of chlorinated polyolefins // Reviews on the most important scientific and scientific-technical problems of the chemical industry in the tenth five-year plan. – M.: NIITEHIM, 1979. Issue 1 (3). – 81 p.
5. Dudnik S.M. Zvezdenkov K.A., T.A. Merkulova, et al. Study into the possibility of replacing the polychloroprene-based cable sheath material with a modern material with improved performance characteristics // Electrical Technology Issues. 2024. No 4. P. 48–54.
6. Grigoryan A.G., Dikerman D.N., Peshkov I.B. Cable and wire production technology with the use of plastics and rubbers / Under the editorship of I.B. Peshkov: Study guide for universities. – M.: Mashinostroenie, 2011. – 368 p.
7. Zakharov N.D. Chloroprene rubbers and rubbers based on them. – M.: Chemistry, 1978. – 272 p.