

СВОЙСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ РЕЗИН

М. Н. ТРЕСКИНА, Н. Р. ГОНЧАР, С. Ф. ГОДУНОВА

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной и кабельной техники)

В гибких высоковольтных кабелях напряжением 6 кВ и выше незаменимым материалом для изоляции является резина. Вследствие структурных и технологических особенностей резине присуща пористость. При работе резиновой изоляции в электрическом поле напряженностью 3 кВ/мм и выше в газовых порах происходит ионизация, приводящая к ухудшению основных свойств резиновой изоляции гибкого кабеля.

К высоковольтным резинам предъявляется наряду с другими, требование высокой озонной и коронной стойкости. Повышение озонной и коронной стойкости резин может быть достигнуто путем применения специальных каучуков и стабилизаторов, наиболее эффективным является применение синтетических каучуков с малой непредельностью. По озоностойкости каучуки, применяемые в высоковольтных резинах, могут быть расположены в ряд по убывающей степени: кремний — органический (предельное соединение), этилен-пропиленовый (предельное соединение), бутилкаучук (непредельность 0,6 ÷ 1,0 мол%), натуральный каучук (непредельность до 96 мол%) [1]. По данным [2] короностойкость бутилкаучуковой резины в 2 раза выше, чем резины на основе натурального каучука, короностойкость этилен-пропиленовой резины в 1000 раз выше, чем короностойкость бутилкаучуковой резины. Таким образом, с уменьшением непредельности каучука увеличивается озонная и коронная стойкость резин.

Однако малая непредельность каучуков затрудняет процесс вулканизации резиновых смесей, обуславливает подбор специальных вулканизирующих групп, состава смеси и выбор режимов вулканизации, что оказывает влияние на свойства резины.

В данной работе исследованы электроизоляционные и механические свойства изоляционных резин на основе различных каучуков: бутилкаучуковая резина (БК), этилен-пропиленовые резины на основе СКЭП (ЭПР) и на основе тройного сополимера (ЭПТФ), кремнийорганические резины на основе каучука «Силастен-50» (КО-1) и на основе каучука СКТ (КО-2), кремнийорганическая резина на основе фторсодержащего каучука (КО-Ф) и резина ТСШ-35А. Резиновые смеси выполнены по типовым рецептурам и свулканизованы в лаборатории ТомНИИКП.

Для оценки свойств изоляционных резин в условиях, близких к эксплуатационным, исследования проведены на образцах различных толщин (1 мм и 4 ÷ 5 мм) в температурном интервале от +20 до +120°C.

Оценка устойчивости резин к воздействию теплового поля сделана по изменению механических свойств.

Удельное объемное сопротивление резин рассчитывалось по токам, измеренным на гальванометрической установке с помощью лампового электрометра, после 1-минутной выдержки образца под напряжением $\text{tg}\delta$ и ϵ резин определены с помощью моста Р — 525. Электрическая прочность оценивалась по пробивному напряжению образцов резин при электродах игла-плоскость. Толщина пробиваемого слоя (0,8 мм и

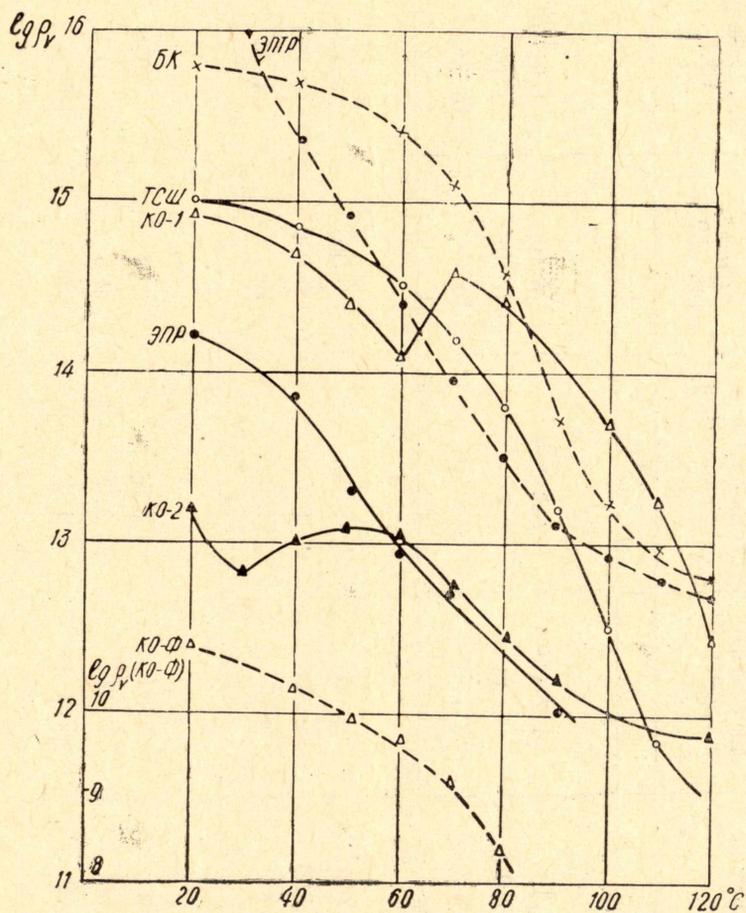


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho_v$ от температуры для резин при толщине образцов 4—5 мм

○ — ТЩ-35 А, × — бутилкаучуковая резина (БК), ● — резина на основе этилен-пропиленового каучука твердостью по Дефо 280 Г с Аэросилом (ЭПР), ● — этилен-пропиленовая резина на основе тройного сополимера (ЭПТР), △ — кремнийорганическая резина на основе каучука «Силостен-50» (КО-1), ▲ — КО-резина на основе каучука СКТ (КО-2), △ — КО-резина на основе фторсодержащего каучука (КО-Ф)

2,5 мм) устанавливалась при перемещении иглы с помощью микрометрического винта. Измерения механических свойств резин проведены по стандартной методике.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 ÷ 5 и в табл. 1.

Для всех исследуемых резин температурные зависимости, свойств S_v , $\text{tg}\delta$, ϵ аналогичны для тонких (1 мм) и толстых слоев (4—5 мм).

Электроизоляционные и механические свойства резины ТСШ-35А, бутилкаучуковой (БК) этилен-пропиленовых (ЭП) и кремнийорганических резин (КО)

| Характеристика | Резина ТСШ-35А | БК-резина | ЭП-резина на основе СКЭП | ЭП-резина на основе тройного сополимера | КО-резина на основе „Силас-тен—50“* | КО-резина на основе СКТ | КО-резина на основе фторсодержащего каучука |
|--|---------------------|---------------------|--------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ρ_v , ом см | | | | | | | |
| при 20°C | $1 \cdot 10^{15}$ | $6 \cdot 10^{15}$ | $1,7 \cdot 10^{14}$ | $6,3 \cdot 10^{16}$ | $8 \cdot 10^{14}$ | $1,6 \cdot 10^{13}$ | $5,6 \cdot 10^{10}$ |
| при 100°C | $3,2 \cdot 10^{12}$ | $1,8 \cdot 10^{13}$ | $8 \cdot 10^{11}$ | $8 \cdot 10^{12}$ | $5 \cdot 10^{13}$ | $1 \cdot 10^{12}$ | $< 10^7$ |
| Кратность уменьшения | $3,1 \cdot 10^2$ | $3,3 \cdot 10^2$ | $2,1 \cdot 10^2$ | $8 \cdot 10^3$ | 16 | 16 | $> 10^3$ |
| $tg\delta$ | | | | | | | |
| при 20°C | 0,004 | 0,010 | 0,006 | 0,007 | 0,003 | 0,130 | 0,150 |
| при 100°C | 0,060 | 0,026 | 0,026 | 0,024 | 0,030 | 0,150 | 60°C—0,99 |
| Кратность увеличения | 15 | 2,6 | 4,3 | 3,4 | 10 | 1,15 | 6,6 |
| ϵ | | | | | | | |
| при 20°C | 3,77 | 2,37 | 3,60 | 3,54 | 3,0 | 10,0 | 6,6 |
| при 100°C | 3,87 | 2,58 | 3,52 | 3,50 | 2,8 | 10,5 | 60°C—14,0 |
| % изменения | +2,7 | +8,9 | -2,2 | -1,1 | -6,7 | +5 | +112 |
| $U_{пр}$ ср. при толщине слоя 2,5 мм, кв | 36,8 | 38,0 | 36,2 | 37,3 | 39,8 | 27,3 | 25,4 |
| среднеквадратичное отклонение, кв | 3,74 | 3,75 | 2,99 | 3,38 | 4,37 | 2,22 | 2,74 |

Продолжение таблицы 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|-------|------|------|------|------|-------|------|
| Разрывная прочность, $\frac{кг}{см^2}$ | | | | | | | |
| до старения | 75,0 | 48,4 | 25,9 | 34,8 | 52,9 | 25,7 | 63,0 |
| после 4 сут. старения при 120°C | 51,3 | 47,0 | 31,2 | 34,3 | 53,8 | 29,4 | 61,0 |
| % изменения | -31,6 | -2,9 | +20 | -1,4 | +1,7 | +14,4 | -3,2 |
| Относит. удлинение, % | | | | | | | |
| до старения | 486 | 668 | 683 | 572 | 426 | 463 | 467 |
| после 4 сут старения | 446 | 622 | 711 | 268 | 401 | 458 | 364 |
| % изменения | -8,2 | -6,9 | +4,1 | -53 | -5,9 | -1,1 | -22 |
| Остаточное удлинение, % | | | | | | | |
| до старения | 44 | 52 | 29 | 19 | 0 | 5 | 23 |
| после 4 сут. старения | 44 | 49 | 35 | 0 | 0 | 4 | 17 |
| % изменения | 0 | -5,8 | +20 | -100 | - | -20 | -26 |

Пробивная напряженность образцов резин при толщине слоя 2,5 мм на 40—50% меньше пробивной напряженности образцов при толщине слоя 0,8 мм.

При температуре 20°C наибольшим значением ρ_V обладает резина ЭПТР ($\rho_V = 6,3 \cdot 10^{16}$ ом см), наименьшим ρ_V — резина КО-Ф ($\rho_V = 5,6 \cdot 10^{10}$ ом см) (рис. 1). При повышении температуры до 100°C замечено значительное (в $8 \cdot 10^3$ раз) уменьшение ρ_V резины ЭПТР и несущественное (в 16 раз) резин КО-1 и КО-2 (табл. 1).

Исследуемые резины при 20°C имеют близкие значения $\text{tg} \delta$, составляющие $0,003 \div 0,010$ (рис. 2). Исключение составляют кремнийор-

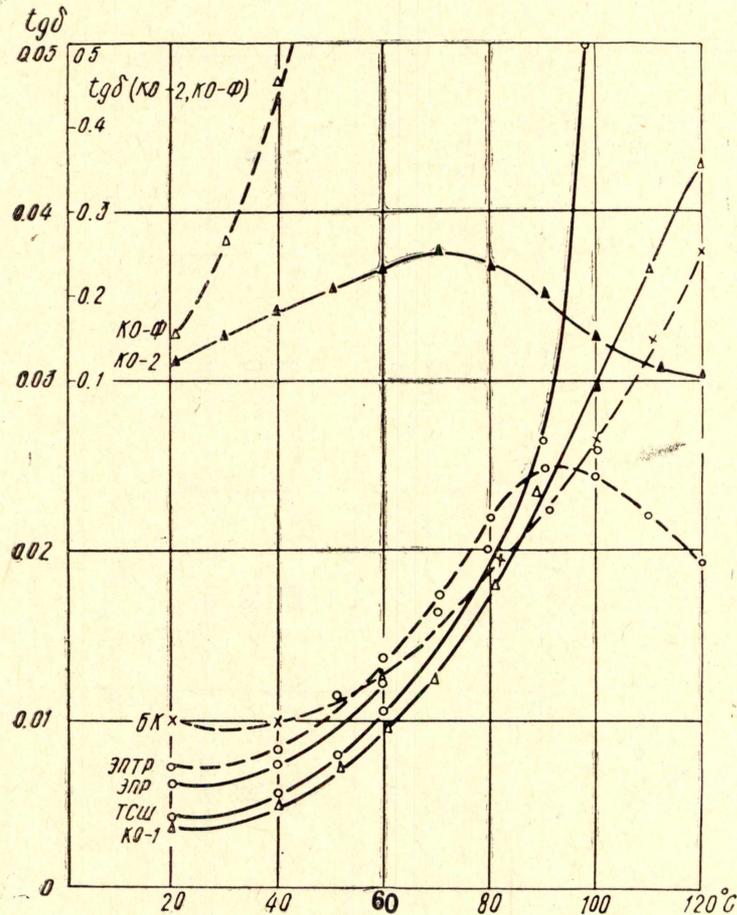


Рис. 2. Зависимость $\text{tg} \delta$ от температуры для резин при толщине образцов 4—5 мм. Обозначения — см рис. 1

ганические резины, обозначенные выше КО-2 и КО-Ф, $\text{tg} \delta$ которых равен $0,12 \div 0,15$. При повышении температуры до 100°C $\text{tg} \delta$ резин ТСШ-35А, КО-1 и КО-Ф увеличивается в 10-15 раз, для остальных резин возрастание $\text{tg} \delta$ составляет 2—4 раза. Диэлектрическая проницаемость БК-резины составляет 2,37, ϵ кремнийорганических резин КО-Ф и КО-2 равны 6,5 и 10 соответственно, для остальных резин $\epsilon = 3 \div 3,8$. С повышением температуры ϵ резин ЭПР, ЭПТР, КО-1 уменьшается, ϵ остальных резин увеличивается (рис. 3).

Лучшей по электрической прочности является резина КО-1, худшими КО-2 и КО-Ф (рис. 4).

Из сравнения электроизоляционных свойств исследуемых резин видно, что кремнийорганическим резинам на основе фторсодержащего

каучука и СКТ присущи значительная электропроводность, высокие $\text{tg}\delta$ и ϵ , следовательно высокая полярность, низкое значение электрической прочности. Кроме того, резина с СКТ уступает остальным по механической прочности.

По электроизоляционным свойствам лучшими являются бутылкаучуковая резина, этилен-пропиленовая резина на основе тройного

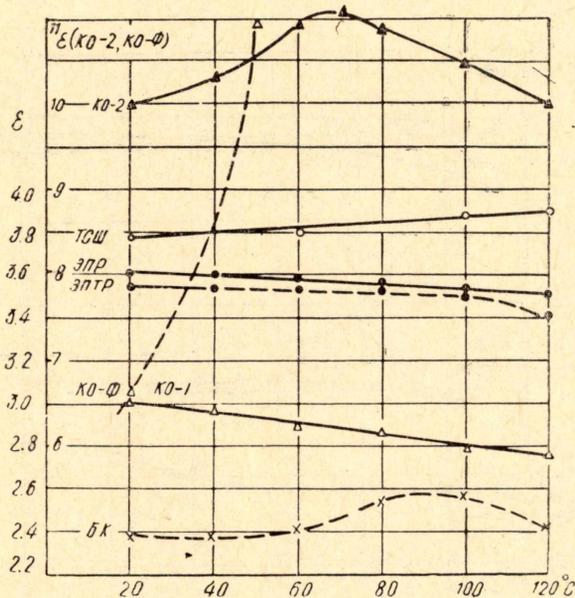


Рис. 3. Зависимость ϵ от температуры для резин при толщине образцов 4—5 мм. Обозначения — см рис. 1

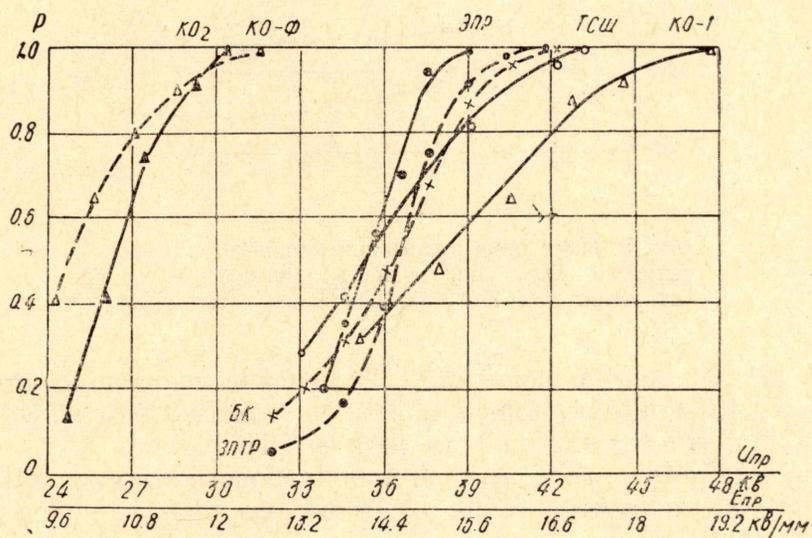


Рис. 4. Интегральные кривые вероятности пробоя образцов резин толщиной 4—5 мм при напряжении переменного тока, при электродах игла-плоскость и толщине пробиваемого слоя 2,5 мм. Обозначения — см. рис. 1

сополимера и кремний-органическая резина на основе «Силастен-50», но механическая прочность их на 36, 53 и 30% соответственно меньше прочности стандартной резины ТСШ-35А. Кроме того, в процессе теп-

лового старения резины ЭПТР наблюдается значительное уменьшение относительного и остаточного удлинений (рис. 5). В работе замечено увеличение ρ_v и уменьшение $\text{tg} \delta$ этой резины после дополнительного нагревания до температуры 100°C , что может быть связано с продолжающимся процессом вулканизации при нагревании резины.

В работе проведено сравнение свойств этилен-пропиленовой резины на основе тройного сополимера в зависимости от неопределенности

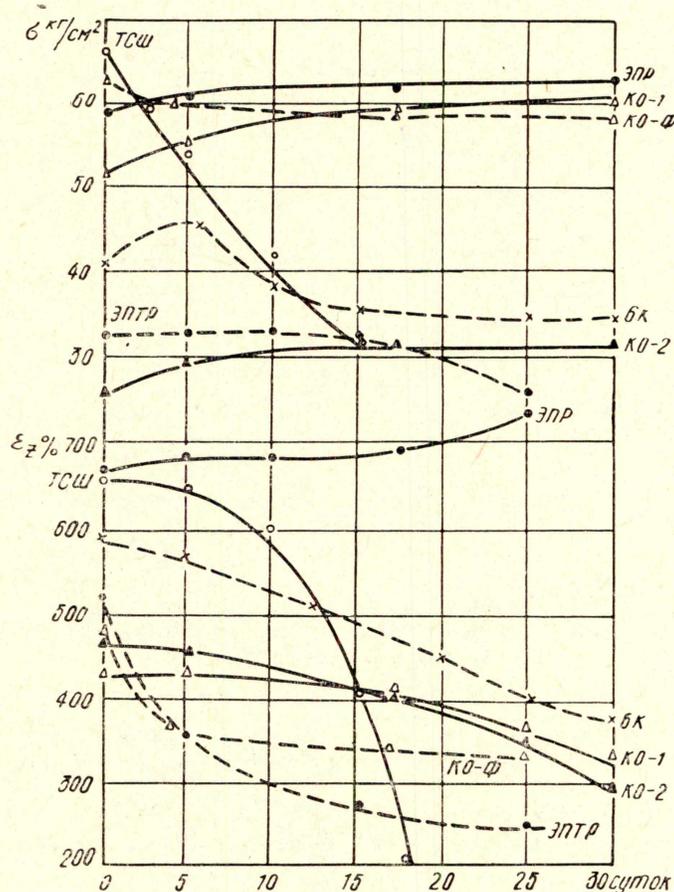


Рис. 5. Изменение разрывной прочности и относительного удлинения резин в процессе теплового старения при 120°C . Обозначения — см. рис. 1

(от 0,86 до 1,13 мол%) последнего. Изменение неопределенности каучука от 0,86 до 1,13 мол% не приводит к значительному изменению диэлектрических и механических свойств резины ЭПТР.

Резина ЭПР на основе этилен-пропиленового каучука имеет достаточно высокие диэлектрические свойства, но низкую механическую прочность (табл. 1).

В работе проведено сравнение свойств резины ЭПР в зависимости от твердости каучука. Диэлектрические свойства резины не зависят от твердости каучука, а механические свойства улучшаются с увеличением твердости каучука: увеличение твердости по Дефо от 280 Г до 800 Г приводит к возрастанию на 44% разрывной прочности, на 30% относительного удлинения и в 2 раза остаточного удлинения резины ЭПР. Кроме того, замена в этих резинах наполнителя-мела химического белой сажей типа Аэросил приводит к значительному повышению меха-

нической прочности (на 75%), относительного удлинения (на 50%), остаточного удлинения (в 3 раза).

Таким образом, имеется возможность получить озono-короностойкую этилен-пропиленовую резину с высокими диэлектрическими и механическими свойствами.

В работе проведено сравнение свойств двух бутилкаучуковых резин с различными вулканизирующими группами: 1) бессернистая, состоящая из парахинондиоксида, альтакса, перекиси марганца, 2) сернистая, состоящая из парахинондиоксида и серы.

На рис. 1—5 и в табл. 1 приведены данные для БК — резины с бессернистой группой.

Бутилкаучуковая вторая резина имеет худшие по сравнению с БК — резиновой первой (бессернистой) электроизоляционные и механические свойства:

$U_{пр}$ меньше на 10%, ρ_V меньше в 4 раза, $\operatorname{tg}\delta$ при 100°C больше в 4 раза, ϵ больше в 1,5 раза, разрывная прочность, относительное и остаточное удлинение меньше на 10, 20 и 18% соответственно и в процессе теплового старения при 120°C в течение 4 суток уменьшаются на 28, 37 и 45% соответственно (для бессернистой резины уменьшение при тепловом старении составляет 3,0, 7,0 и 5,8%).

Повышенная теплостойкость БК-резин с бессернистой группой по сравнению с сернистой БК-резиной объясняется более стойкими к термохимическим воздействиям поперечными связями -С-С- и С-О-С-О по сравнению со связями —С-S-С-. Кроме того, в резинах с бессернистой вулканизирующей группой остаточная ненасыщенность меньше, чем в сернистых резинах [1]. Поэтому БК-резина бессернистая является более озоностойкой по сравнению с сернистой БК-резиной.

В работе получено заметное ухудшение свойств сернистой БК-резины при увеличении толщины образцов от 1 до 5 мм, что свидетельствует об увеличении неоднородности изоляции с увеличением толщины. Это подтверждается и большим значением среднеквадратичного отклонения $U_{пр}$ сернистой резины, составляющим 4,3 кв при $U_{пр.ср.} = 35$ кв (для бессернистой резины 3,75 кв при $U_{пр.ср.} = 38$ кв.).

Изучение изменения механических свойств резин в процессе теплового старения при 120°C показало (рис. 5), что со временем старения резин на основе каучуков, имеющих непредельность, происходит уменьшение разрывной прочности (резины ТСШ, БК, ЭПТР), а σ резин на основе предельных каучуков (резины ЭПР, КО-1, КО-2) со временем старения возрастает, что возможно связано с процессами деструкции в первом случае и со структурированием — во втором случае. В процессе теплового старения замечено значительное уменьшение относительного и остаточного удлинений резин ТСШ, БК и ЭПТР. Относительное удлинение кремнийорганических резин со временем старения незначительно уменьшается, а резины ЭПР незначительно возрастает.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. По электроизоляционным свойствам лучшими резинами из рассмотренных являются бутилкаучуковая, этилен-пропиленовая на основе тройного сополимера и кремнийорганическая на основе каучука «Силастен-50». Однако резина ЭПТР имеет низкую разрывную проч-

ность $34,8 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ и резкое уменьшение при тепловом старении относи-

тельного и остаточного удлинений.

2. Исследованные кремнийорганические резины на основе СКТ и фторсодержащего каучука имеют низкие электроизоляционные и механические (резина с СКТ) свойства.

3. Изменение непредельности тройного этилен-пропиленового каучука от 0,86 до 1,13 мол% не оказывает существенного влияния на диэлектрические и механические свойства резины.

4. Увеличение твердости по Дефо от 280 Г до 800 Г этиленпропиленового каучука приводит к возрастанию на 44% разрывной прочности, на 30% относительного удлинения и в 2 раза остаточного удлинения резины. Замена в этилен-пропиленовой резине мела химической белой сажей типа Аэросил приводит к повышению на 75% σ , на 50% ϵ_z в 3 раза остаточного удлинения.

5. Бутилкаучуковая резина с сернистой вулканизирующей группой имеет худшие диэлектрические и механические свойства, меньшую теплостойкость, большую неоднородность по сравнению с бессернистой БК-резиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Глупушкин, А. Е. Саакян, Д. П. Щербаков. Кабельные резины, «Энергия», 1966.
 2. Отчет о посещении специалистами-кабельщиками заводов Италии. ОНТИ, 1966.
 3. Davini G. Современное развитие кабелей высокого напряжения, изолированных этилен-пропиленовой резиной «Mater. plast. ed elast.», 1967, 33, № 3.
 4. Л. И. Кранихфельд, Т. М. Орлович, Л. З. Хазен. Кремнийорганические резины в кабельной технике. ВНИИЭМ, 1966.
-