ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА ИМЕНИ С. М. КИРОВА

Том 267 1975

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА ИЗОЛЯЦИОННЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

Н. Р. ГОНЧАР, М. Н. ТРЕСКИНА

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной и кабельной техники)

Изучалось влияние вулканизующей системы на диэлектрические, физико-механические свойства и ионизационную стойкость изоляционных резин на основе бутилкаучука с непредельностью 0,97 молярных %. Исследовались наиболее распространенные для кабельной изоляции вулканизующие системы [1, 2], способные вызывать образование различных по своей природе химических поперечных связей. Состав резин приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав (в вес. ч.) резин на основе бутилкаучука

№ п.п.	Ингредиенты	БКР-1	БКР-2	БКР-3
1.	Бутилкаучук	100	100	100
2.	Парахинондиоксим	6	3	—
3.	Свинцовый глёт	10	—	—
4.	Сера	1	—	2
5.	Перекись марганца	—	0,75	—
6.	Альтакс	—	4	—
7.	Тиурам	—	—	1,6
8.	Каптакс	—	—	0,6
9.	Окись цинка	10	10	10
10.	Стеариновая кислота	3	3	3
11.	Парафин	6	6	6
12.	Тальк	82	83,4	85
13.	Мел химический	32	35	37
	Оптимум вулканизации при 158° С, минуты	50	35	35

Известно [3, 4], что вулканизация резин на основе бутилкаучука серой (резина БКР-3) приводит к образованию полисульфидных поперечных связей типа C—S_x—C, где $x=2$ и более, в то время как при вулканизации парахинондиоксимом (резина БКР-2) образуются преимущественно связи C—N. Резина БКР-1 имеет комбинированную вул-

канизующую систему и, по-видимому, в процессе вулканизации в ней могут возникнуть поперечные связи обоих вышеупомянутых типов, т. е. C—S_x—C и C—N.

От структуры вулканизационного мостика зависит подвижность сегментов молекулярных цепей, а также прочность поперечной связи. Следовательно, можно ожидать влияния структуры поперечных связей на свойства изоляционных резин. При исследовании свойств изоляционных резин применялись следующие методики.

Удельное объемное сопротивление резин рассчитывалось по токам, измеренным с помощью лампового электрометра после выдержки образца под напряжением в течение 1 минуты. Измерение tg δ и ε проводи-

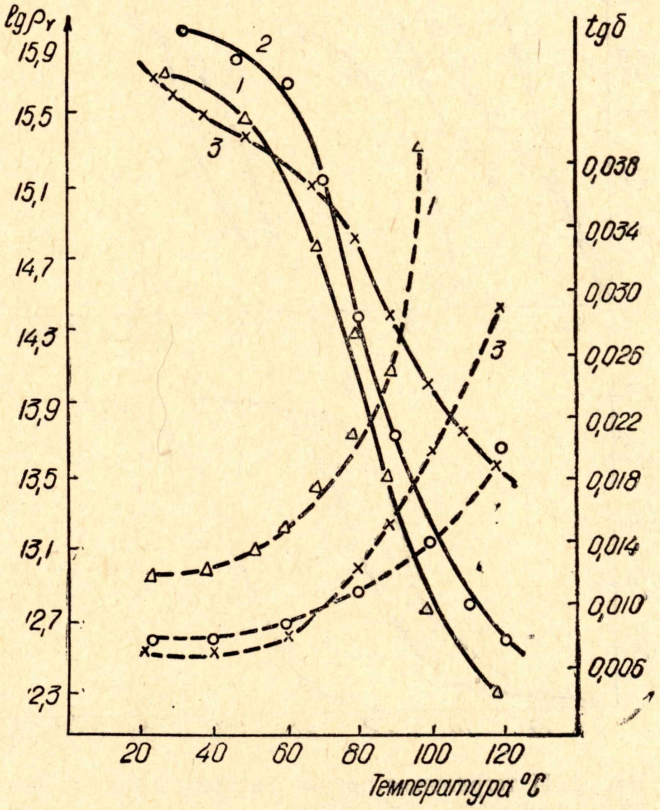

Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления $lg\rho_v$(———) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (– – –) изоляционных резин на основе бутилкаучука от температуры.
I— БКР-1; 2— БКР-2; 3— БКР-3.

лось на промышленной частоте с помощью высоковольтного моста типа Р-525. Пробивное напряжение образцов определялось на высоковольтной установке при использовании электродов плоскость-плоскость, помещенных в дибутилфталат; напряжение повышалось до пробоя со скоростью 1 *кв/сек*. Измерения механических свойств резин проведены по ГОСТу 270—64. Исследование ионизационной стойкости резин проводилось на плоских образцах толщиной $1\pm0{,}1$ *мм* при напряжении промышленной частоты с использованием системы электродов игла-плоскость. Воздушный зазор между поверхностью образца резины и высоковольтным электродом-иглой составлял 1 *мм*. За оценку ионизационной стойкости резины принималось время жизни образцов до пробоя при воздействии открытой короны.

Значения ρ_v (рис. 1) при 20° С для резины БКР-1, БКР-2 и БКР-3 близки и с повышением температуры уменьшаются симбатно, однако меньшую температурную зависимость имеет сернистая резина БКР-3. Резина БКР-1 имеет повышенный tg δ и значительную температурную зависимость tg δ (рис. 1). Диэлектрическая проницаемость (ε) резины БКР-1 с повышением температуры от +20 до +120° С увеличивается от 3,1 до 3,6. Следовательно, с повышением температуры увеличивается не только проводимость, но и поляризационные эффекты в этой резине.

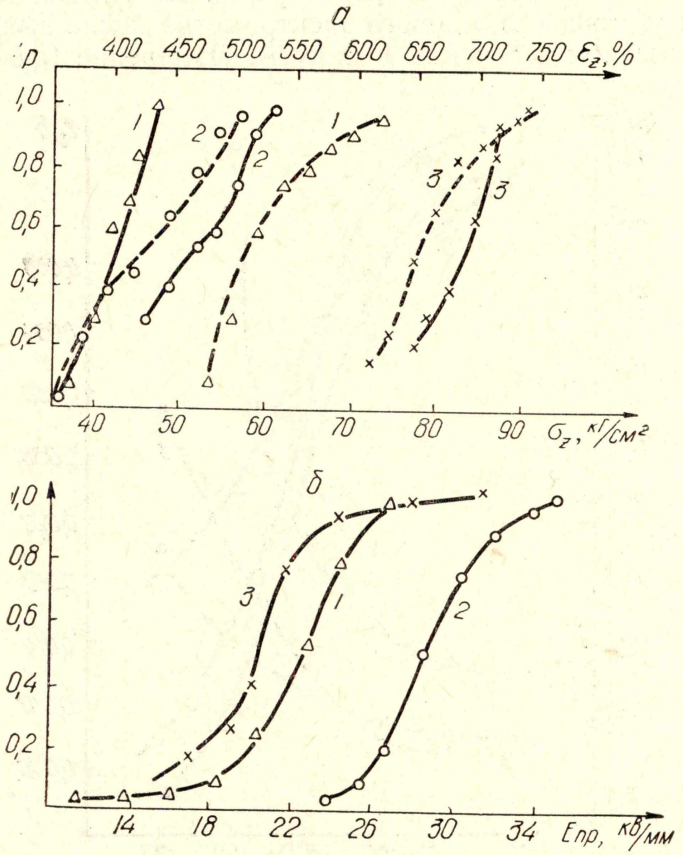

Рис. 2. Интегральные кривые распределения: а) предела прочности при разрыве σ_z (———) и относительного удлинения ε_z (–·–·–); б) кратковременной электрической прочности $E_{пр}$ — для изоляционных резин на основе бутилкаучука. 1 — БКР-1; 2 — БКР-2; 3 — БКР-3.

Электрическая прочность* ($E_{пр}$ при $P=0{,}5$) бессернистой резины БКР-2 в 1,4 раза выше, чем у сернистой резины БКР-3 (рис. 2б). Интересно отметить при этом, что модуль при 300% растяжении резины БКР-2 примерно во столько же раз больше, чем у сернистой резины БКР-3 (33,2 и 20,7 *кг/см²* соответственно). Резина БКР-1 с комбинированной вулканизующей системой занимает промежуточное положение между БКР-2 и БКР-3 и по электрической прочности и по модулю (24,4 *кг/см²*). Учитывая, что модуль вулканизата пропорционален числу поперечных связей, образованных при вулканизации [4], можно предположить, что электрическая прочность вулканизата зависит от плотности вулканизационной сетки.

* Для каждой резины проводилась статистическая обработка данных 50 пробоев.

По физико-механическим свойствам сернистая резина БКР-3 имеет явные преимущества перед БКР-1 и БКР-2 и является более эластичной (рис. 2а). Высокое сопротивление разрыву сернистых вулканизатов объясняется [3, 4] способностью образующихся длинных гибких связей типа C—S_x—C к перегруппировке, в связи с чем в сернистых вулканизатах легче могут происходить изменения взаимного расположения цепей при механических нагрузках, чем в вулканизатах БКР-2 с менее гибкими и подвижными связями, выдерживающими меньшие напряжения.

Недостатком резин на основе бутилкаучука, независимо от вулканизующей системы, является значительное снижение физико-механических показателей резин при повышении температуры (табл. 2).

Таблица 2

Изменение предела прочности при разрыве (σ_z) изоляционных резин на основе бутилкаучука с различными вуканизующими системами в зависимости от температуры

температура °С	σ_z, кг/см²		
	БКР-1	БКР-2	БКР-3
20	55	47	63
40	20	22	23
60	14	16	16
80	13	14	15
100	12	14	13

Структурой вулканизационного мостика объясняется также резкое различие в поведении вулканизатов бутилкаучука при старении. Вследствие более высокой термостабильности поперечных связей C—N по сравнению с сульфидными вулканизаты БКР-2 по теплостойкости значительно превосходят сернистые вулканизаты БКР-3 (табл. 3). Резина БКР-1 с комбинированной системой вулканизации по теплостойкости занимает промежуточное положение между БКР-2 и БКР-3.

Таблица 3

Изменение коэффициента сохранения предела прочности при разрыве (K_1) резин на основе бутилкаучука с различными вулканизующими системами в зависимости от времени старения в термостате при температуре 120° С

Время старения, сутки	K_1		
	БКР-1	БКР-2	БКР-3
0	1	1	1
4	0,93	0,93	0,71
10	0,82	0,90	0,39
15	0,78	0,83	0,34
30	0,67	0,81	«растеклись»

В работе получены распределения «времен жизни» резин до пробоя при воздействии электрического поля и открытой короны.

Вследствие ионизации воздушного промежутка на резину оказывают влияние электронная и ионная бомбардировка, локальный нагрев и продукты разряда, например, озон. Наблюдения показали, что при длительном воздействии ионизационных процессов на поверхности резин, подвергнутых статической деформации растяжения, появляются ориентированные, подобно озонным, трещины, приводящие со временем к пробою.

При малых напряженностях поля и малой интенсивности короны уменьшается скорость разрушающего действия ионизации, что обусловливает большие «времена жизни» (рис. 3б). С увеличением деформации растяжения от 10 до 20% наблюдается значительное уменьшение времени жизни (область критической деформации), при увеличении деформации растяжения от 20 до 50% τ почти не изменяется (рис. 3а).

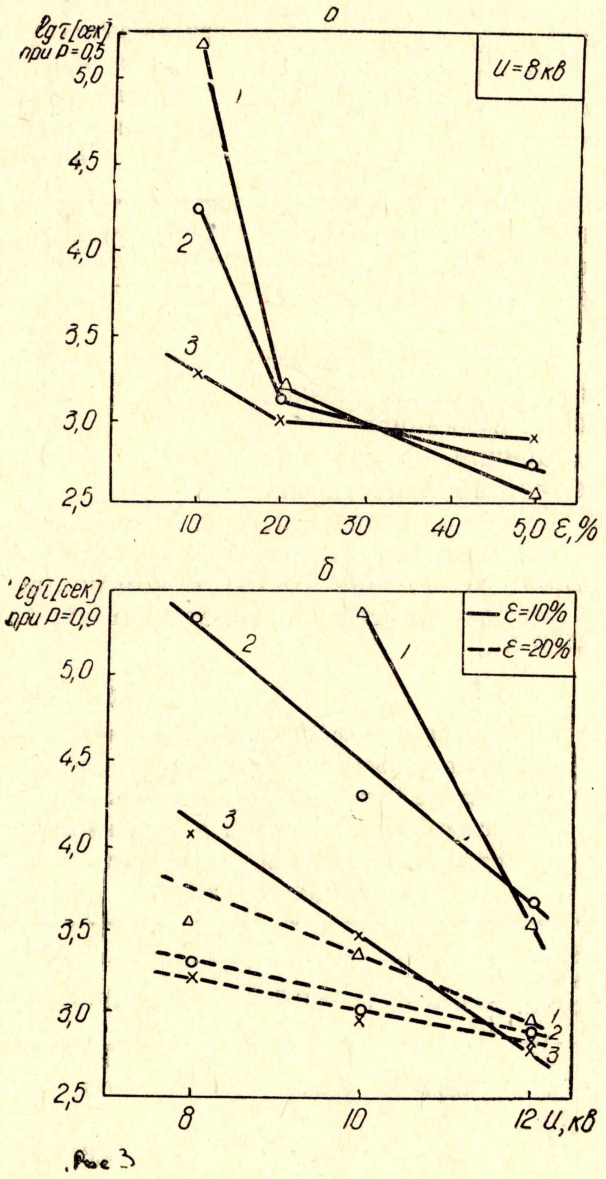

Рис. 3. Зависимость lgτ от деформации растяжения ε (а) и напряжения U (б) для изоляционных резин на основе бутилкаучука. 1 — БКР-1; 2 — БКР-2; 3 — БКР-3.

Меньшую ионизационную стойкость имеет сернистая резина БКР-3, что согласуется с пониженной теплостойкостью и озоностойкостью этой резины по сравнению с БКР-1 и БКР-2.

Таким образом, исследования показали, что структура вулканизационной сетки влияет на диэлектрические, физико-механические свойства и ионизационную стойкость изоляционных резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пенн. Технология переработки синтетических каучуков.. М., «Изд-во «Химия», 1964.

2. П. М. Глупушкин, А. Е. Саакян, Д. П. Щербаков. Кабельные резины. М., изд-во «Энергия», 1966.

3. Вулканизация эластомеров. Под редакцией Аллигера Г. и Сьетуна И М., изд-во «Химия», 1967.

4. В. Гофманн. Вулканизация и вулканизующие агенты. Л., изд-во «Химия», 1968.