

## ИЗМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ВУЛКАНИЗАТОВ СО ВРЕМЕНЕМ ИОНИЗАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ

Н. Р. ГОНЧАР, Г. Ф. ИВАНОВ, М. Н. ТРЕСКИНА, О. Н. СОКОЛОВСКИЙ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной и кабельной техники).

В резиновой изоляции кабелей при приложении электрического поля возможна ионизация газовых включений. При этом резина подвергается воздействию электронной и ионной бомбардировки, локального нагрева и продуктов разряда, например, озона. В литературе отсутствуют данные о характере структурно-химических изменений, происходящих в резиновой изоляции под действием ионизационного процесса в целом. Известно [1, 2], что изменение структуры полимерных пленок со временем ионизационного старения имеет решающее значение.

В настоящей работе изучались изменения ИК-спектров ненаполненных вулканизатов различного состава (табл. 1) со временем ионизационного старения. Изготовленную на микровальцах резиновую смесь растворяли в четыреххлористом углероде и путем выливания раствора на подложку из NaCl и постепенного испарения растворителя получали пленку толщиной 30—50 мк, которую затем вулканизовали в термостате по режиму, указанному в табл. 1.

Пленка вулканизата подвергалась воздействию ионизации при комнатной температуре и атмосферном давлении. Пленка с подложкой по-

Таблица 1

Состав резиновых смесей и режим вулканизации

№ п/п	Наименование ингредиентов	Номер образца					
		1	2	3	4	5	6
1	НК	50	50	50	50	—	—
2	СКД	50	50	50	50	—	—
3	СКЭПТ	—	—	—	—	100	100
4	Тиурам	3,5	—	3,5	—	—	—
5	Сера	—	5	—	5	—	4
6	Каптакс	—	0,5	—	0,5	—	1,3
7	Перекись дикумила	—	—	—	—	2	—
8	Сантофлекс IP	—	—	5	5	—	—
9	Окись цинка	5	5	5	5	5	5
10	Стеариновая кислота	1	1	1	1	1	1

Режим вулканизации 30 мин × 143°С

20 мин × 160°С

30 мин × 160°С

мещались между плоскими электродами, над пленкой создавалась закрытая пора толщиной 1 мм. На электроды подавалось напряжение промышленной частоты, равное 1,5-кратному напряжению начала ионизации и составляющее 9,2 кВ эфф.

ИК-спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14А в диапазоне призм NaCl и LiF. Для записи ИК-спектра пленка вулканизата периодически извлекалась из испытательной ячейки и спектрофотометрированию подвергался один и тот же участок пленки. В ИК-спектрах пленок вулканизатов, подвергнутых ионизационному старению, по сравнению со спектрами исходных образцов наблюдаются существенные изменения (рис. 1). Для оценки изменения наиболее характерных групп опре-

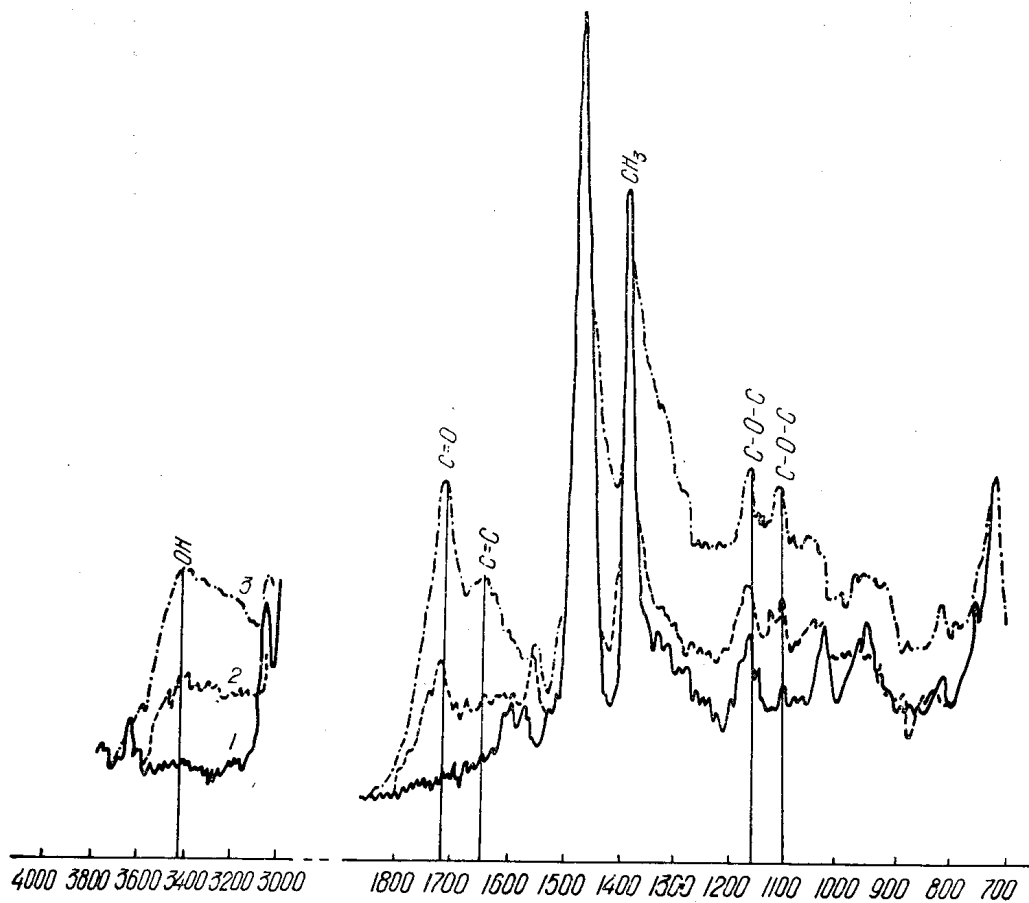


Рис. 1. Изменение ИК-спектра вулканизата на основе СКЭПТ (образец № 6) со временем ионизационного старения. 1 — исходная пленка; 2 — после 4-х часов ионизационного старения; 3 — после 12 часов ионизационного старения.

делялась оптическая плотность на соответствующей длине волны пленки вулканизата на различных стадиях старения. Результаты, полученные в работе, представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 1 и 2, при ионизационном старении наблюдается увеличение полосы поглощения при  $3400\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний гидроксильных групп в спиртах [3]. По мере роста интенсивности максимум полосы у образцов № 1, 2 и 4 смещается в коротковолновую область к  $3500\text{ см}^{-1}$ , что характерно для валентных колебаний гидроксильной группы в кислотах [4—5]. Одновременно происходит значительное увеличение интенсивности полосы поглощения при  $1308\text{ см}^{-1}$ , соответствующей плоскостным деформационным колебаниям

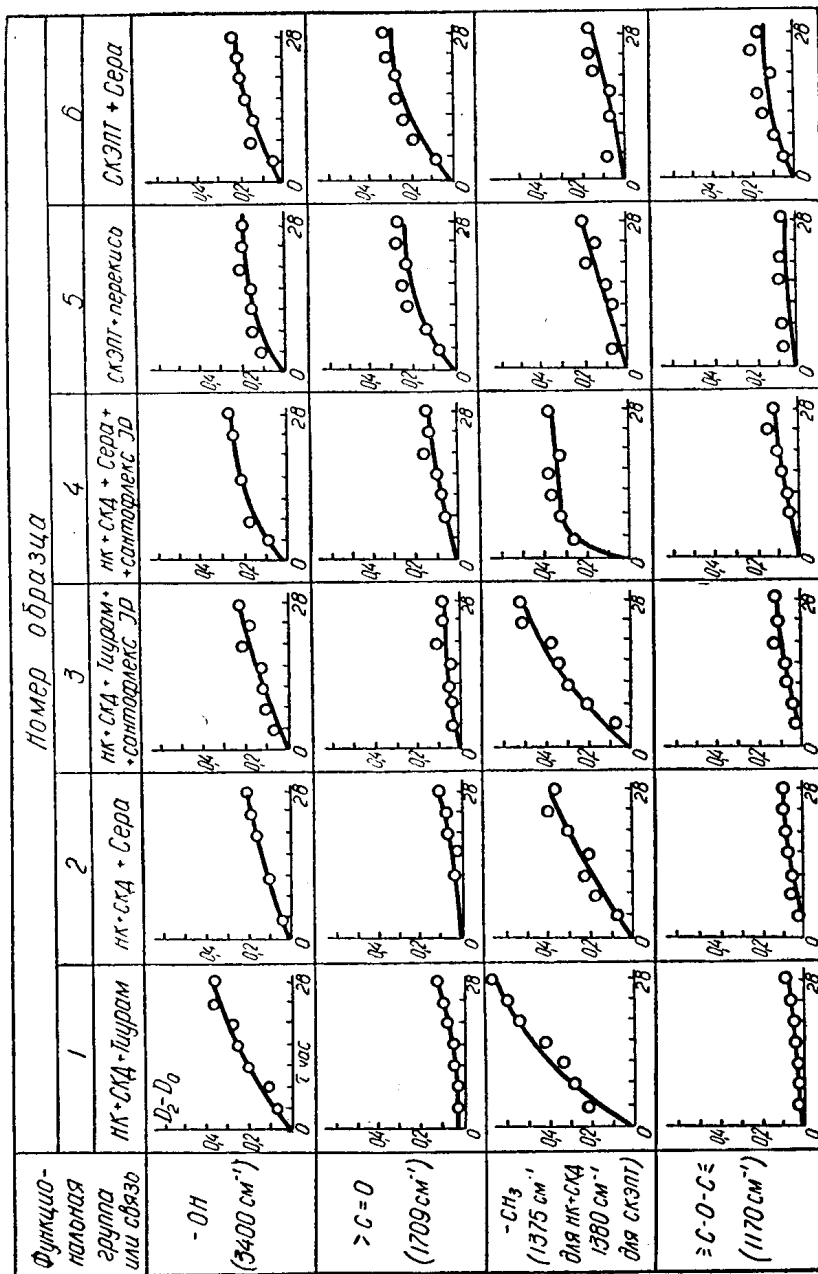


Рис. 2. Кинетика накопления кислородосодержащих и концевых метильных групп при каталитическом старении вулканизатов. ( $D_0$  и  $D_\tau$  — оптические плотности до старения и в момент времени  $\tau$ ).

гидроксильных групп в спиртах [3], и полосы поглощения при  $1407\text{ см}^{-1}$ , обусловленной, по-видимому, деформационными колебаниями гидроксильных групп в кислотах [3]. Увеличивается поглощение в области  $1715\text{—}1670\text{ см}^{-1}$  для вулканизатов на основе НК с СКД (образцы 1—4) и в области  $1750\text{—}1700\text{ см}^{-1}$  для вулканизатов на основе СКЭПТ (образцы 5—6), характерное для валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в карбонильной и карбоксильной группах ненасыщенных и насыщенных соединений соответственно [3—4].

Наряду с увеличением количества кислородосодержащих групп со временем старения наблюдается рост концевых метильных групп, колебаниям которых соответствует полоса поглощения при  $1375\text{ см}^{-1}$  в случае вулканизатов НК+СКД и при  $1380\text{ см}^{-1}$  в случае вулканизатов СКЭПТ [3—5].

Образование карбонильных и карбоксильных соединений в вулканизатах при ионизационном старении, а также значительный рост концевых метильных групп свидетельствует о преобладании деструктивных процессов, приводящих к разрыву молекулярных цепей каучука. Как видно из рис. 2, деструкция полимерной цепи при ионизационном старении в большей степени выражена у вулканизата на основе НК+СКД+тиурам (образец № 1). Введение в указанный вулканизат стабилизатора-сантофлекса IP способствует уменьшению роста интенсивности полос поглощения, характерных для колебаний кислородосодержащих и концевых метильных групп (образец № 3), что указывает на замедление деструктивных процессов в этом вулканизате. В то же время в вулканизате на основе НК+СКД с серой сантофлекс IP не эффективен (образцы № 2 и № 4), что можно объяснить антагонистическим действием полисульфидов и стабилизаторов аминного ряда [6].

На участке  $1300\text{—}1000\text{ см}^{-1}$  со временем ионизационного старения наблюдается рост общего поглощения, более выраженный в случае образцов на основе НК+СКД и СКЭПТ, свулканизованных с помощью серы (образцы № 2 и № 6). Рост общего поглощения на этом участке является показателем возникновения сшитых структур. Выделяющиеся на этом фоне полосы поглощения при  $1130$  и  $1090\text{ см}^{-1}$  для вулканизатов на основе НК+СКД и при  $1170$  и  $1105\text{ см}^{-1}$  для вулканизатов на основе СКЭПТ соответствуют, вероятно, валентным колебаниям кислородного мостика  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  в сложных и простых эфирах [5]. Следовательно, под действием ионизационных процессов в кислородосодержащей среде может происходить сшивание полимерных цепей через кислород.

Если судить по полосам поглощения при  $965$ ,  $840$ ,  $3085$  и  $3025\text{ см}^{-1}$  (деформационные и валентные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в структурах  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$  и  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ ), то у вулканизатов на основе НК+СКД при ионизационном старении ненасыщенность изменяется незначительно. Однако интенсивность полосы поглощения при  $1650\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний двойной связи  $\text{C}-\text{C}$ , заметно возрастает и одновременно наблюдается расширение ее в область более низких частот. Известно [4, 5], что интенсивность полосы валентных колебаний связи  $\text{C}-\text{C}$  сильно зависит от молекулярного окружения (наличия сопряженных двойных связей, перемещение двойной связи к концу цепи). Очевидно, взаимодействие полимерной цепи с кислородом при ионизационном старении понижает симметрию молекулы относительно двойной связи, в результате чего меньшее или большее число двойных связей дает полосу поглощения большей интенсивности.

Экспериментальные данные, полученные в этой работе, показывают, что со временем ионизационного старения структура вулканизатов

значительно изменяется: происходит накопление кислородсодержащих групп (преимущественно гидроксильных для НК+СКД и карбонильных для СКЭПТ), деструкция молекулярных цепей каучука, сшивание молекулярных цепей через кислородные мостики. Характер и скорость накопления кислородсодержащих групп и соотношение процессов деструкции и структурирования зависят от состава вулканизатов: типа каучука и вулканизирующей системы, наличия стабилизатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикин. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., изд-во «Энергия», 1968, стр. 123—130.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, Е. Я. Волченков, Ю. Н. Газарян. Исследование ионизационного старения полистирольной пленки методом ИК-спектроскопии. Высокомолек. соед., АП, 1969, № 10.
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., изд-во ИЛ, 1963.
4. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., изд-во «Мир», 1971.
5. Дж. Бранд, Г. Эгlington. Применение спектроскопии в органической химии. М., изд-во «Мир», 1967.
6. I. I. Сунеев. Rubb. Chem. Technol., 41, № 1, p. 182, 1968.