

ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ СО ВРЕМЕНЕМ ИОНИЗАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ

О. Н. СОКОЛОВСКИЙ, Н. Р. ГОНЧАР, М. Н. ТРЕСКИНА

(Представлена научным семинаром кафедры ЭИКТ)

В настоящей работе изучалось влияние вулканизирующей группы и наполнителя на диэлектрические потери резин на основе этилен-пропиленовых каучуков и изменение диэлектрических потерь со временем ионизационного старения.

Состав исследуемых вулканизатов приведен в табл. 1.

Таблица 1

	ЭТ-95	ЭТ-96	ЭТ-195	ЭТ-196
СКЭПТ	100	100	100	100
СКЭП	—	—	—	—
Перекись дикумила	2	—	2	—
Сера	—	4	—	4
Каптакс	—	1,3	—	1,3
Окись цинка	5	5	5	5
Стеариновая кислота	1	1	1	1
Парафин	—	—	6	6
Тальк	—	—	82	82
Мел химический	—	—	35	35
Время вулканизации при температуре 160°C, минуты	20	30	20	30

Образцы изготовлялись вулканизацией резиновой смеси в прессе и имели вид пластин толщиной 0,3 мм. Для измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ был смонтирован дифференциальный мост, описанный в [1].

Измерение $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ производилось в диапазоне частот от 20 гц до 200 кгц и при температуре от -80°C до $+120^{\circ}\text{C}$. Данный интервал температур и частот позволяет получать хорошее разрешение релаксационных спектров полимерных материалов [2].

Относительная ошибка определения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ составляет $\pm 10\%$ и $\pm 2\%$ соответственно. По результатам измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ были построены зависимости этих величин от температуры и частоты для каждого из исследованных вулканизатов. Для вулканизата ЭТ-96 такая зависимость приведена на рис. 1. Как можно видеть из рис. 1, для ненаполнен-

ного вулканизата на основе СКЭПТ с сернистой вулканизирующей группой в температурно-частотном ходе $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается один максимум в области отрицательных температур, смещающийся при увеличении частоты в сторону более высоких температур. У ненаполненного вулканизата ЭТ-95, полученного с помощью перекиси дикумила, $\operatorname{tg} \delta$ также проходит через максимум в области отрицательных температур, но величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для них почти в 2,5 раза меньше, чем у вулканизата ЭТ-96 с сернистой вулканизирующей группой.

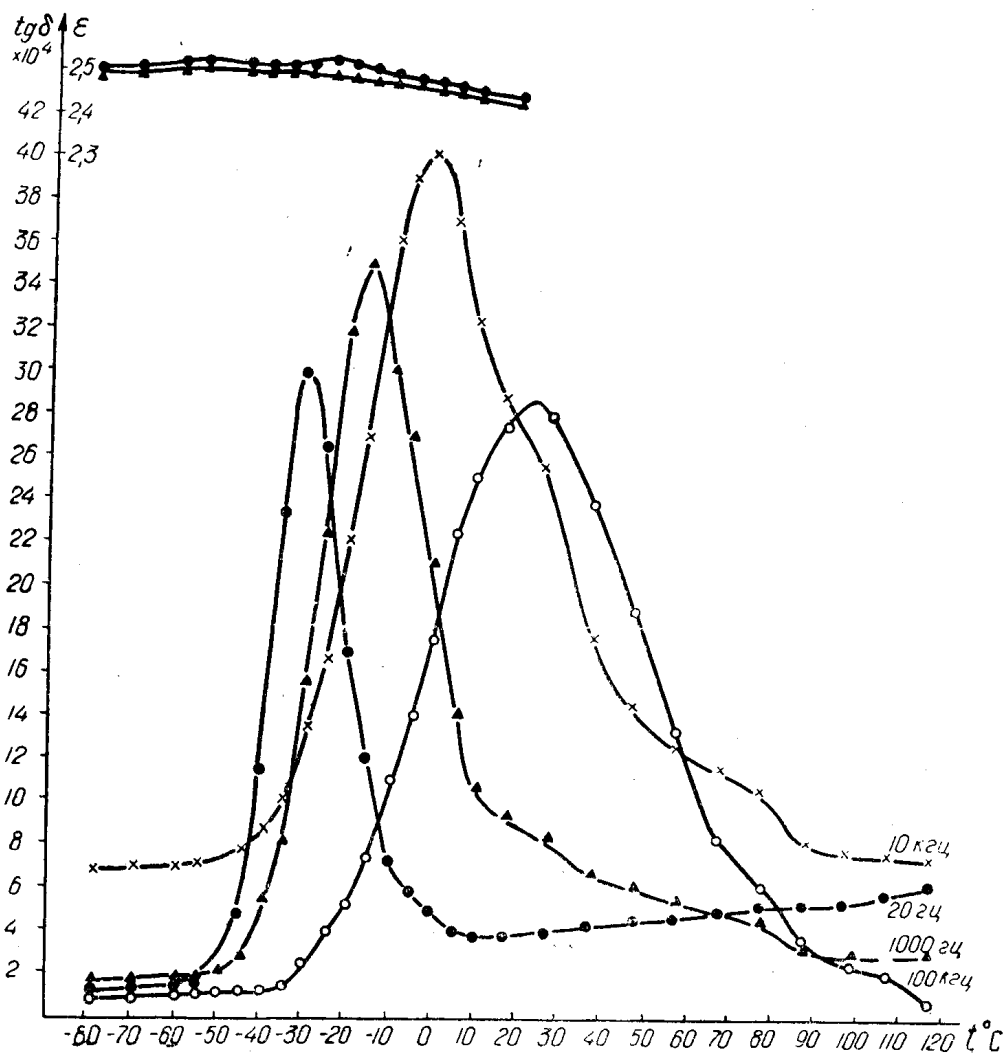


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ вулканизата ЭТ-96.

Исследования показали, что концентрация поперечных связей вулканизатов ЭТ-95 и ЭТ-96 одного порядка ($11 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно). Величина $\operatorname{tg} \sigma_{\max}$ этих вулканизатов объясняется, по-видимому, разным типом поперечных связей, образующихся при вулканизации СКЭПТ в присутствии серы (вулканизат ЭТ-96) и перекиси дикумила (вулканизат ЭТ-95). При вулканизации серой образуются полярные серные мостики $—C—S_x—C—$ (где $x=2$ и более), в перекисных вулканизатах образуются поперечные связи $—C—C—$, которые менее подвижны и менее полярны [3].

По данным температурно-частотных зависимостей были рассчитаны энергии активации релаксационных процессов, равные 51 ккал/моль

для перекисного вулканизата ЭТ-95 и 30 ккал/моль для сернистого ЭТ-96. Следовательно, значения $\operatorname{tg} \sigma$ вулканизатов в данном температурно-частотном интервале обусловлены дипольно-сегментальными потерями, связанными с релаксацией полярных группировок вместе с ближайшими участками макромолекулы (сегментами).

Время релаксации в области дипольно-сегментальных потерь для этилен-пропиленовых ненаполненных вулканизатов составляет 10^{-3} сек. Величина диэлектрической проницаемости составляет $2,5 \div 3,0$. Потери проводимости для ненаполненных вулканизатов незначительны (рис. 1).

Введение наполнителя существенно влияет на диэлектрические потери вулканизатов. Наряду со значительным ростом $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и потерь проводимости у наполненных вулканизатов замечено появление потерь

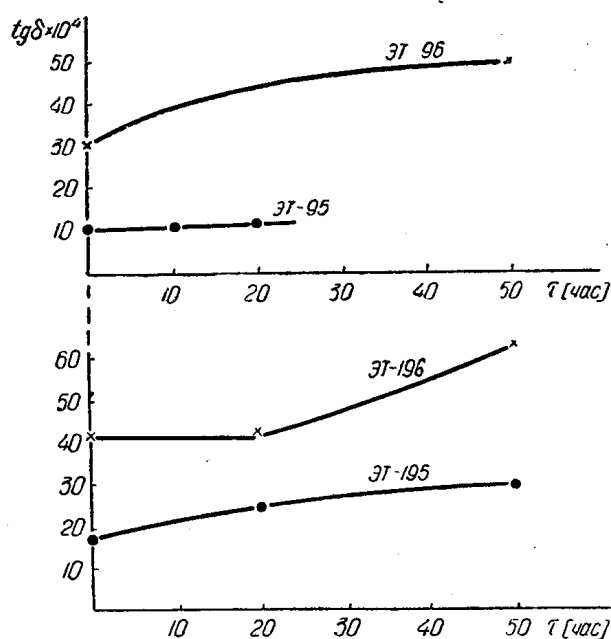


Рис. 2. Изменение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при 20 Гц этилен-пропиленовых вулканизатов со временем ионизационного старения

в низкотемпературной области, которые аналогичны дипольно-групповым и обусловлены в основном полярными примесями. Энергия активации у наполненных вулканизатов несколько ниже, чем у ненаполненных. Время релаксации уменьшилось на порядок. Вероятно, наполнение играет роль смазки, позволяющей группам более свободно релаксировать.

Со временем ионизационного старения величина максимума релаксационных потерь $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, характеризующая число участвующих в релаксации групп, увеличивается (рис. 2). При этом наиболее существенны изменения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для резин, свулканизованных серой (ЭТ-96, ЭТ-196). Для вулканизатов на основе этого же каучука, но с перекисью дикумила в качестве вулканизирующего агента (ЭТ-95, ЭТ-195) характерно незначительное изменение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ со временем ионизационного старения.

Потери проводимости всех исследованных вулканизатов с увеличением времени ионизационного старения возрастают (рис. 3). Потери проводимости у наполненных вулканизатов много больше, чем у нена-

полненных. Наполнение перекисного вулканизата приводит к увеличению потерь проводимости со временем ионизационного старения.

Энергия активации в области дипольно-сегментальных потерь для ненаполненных вулканизатов ЭТ-95 и ЭТ-96 со временем ионизацион-

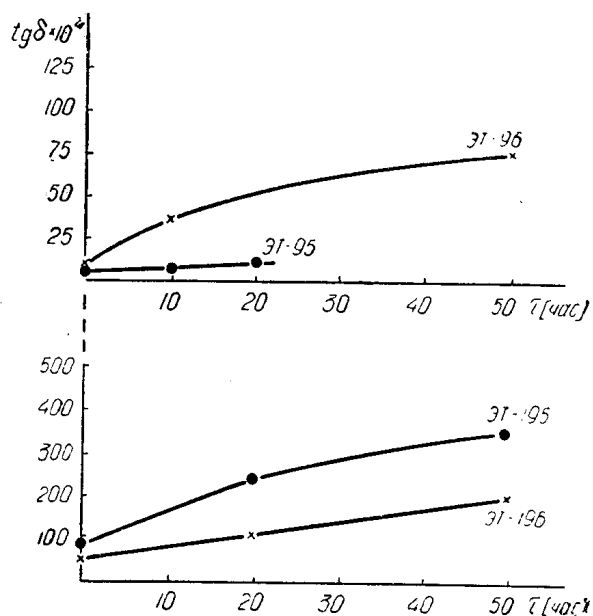


Рис. 3. Изменение $\text{tg } \delta$ при 70°C при 20 Гц этилен-пропиленовых вулканизатов со временем ионизационного старения

ного старения почти не изменяется. Если для сернистого вулканизата ЭТ-196 наполнение не сказывается на изменении энергии активации в процессе старения, то энергия активации перекисного вулканизата ЭТ-195 возрастает.

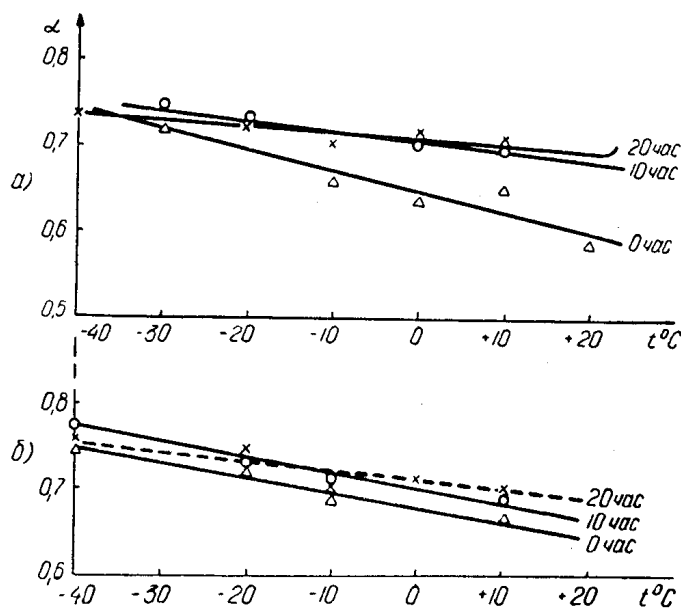


Рис. 4. Зависимость параметра α от температуры для вулканизатов ЭТ-96 (а) и ЭТ-95 (б) при различном времени ионизационного старения

Для оценки характера релаксирующих групп по данным температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ вулканизатов построены диаграммы Коула-Коула, из которых определен параметр распределения спектра времен релаксации α . Как видно из рис. 4, для вулканизатов, в большей степени для сернистого, характерно увеличение спектра времен релаксации со временем ионизационного старения.

Результаты проведенных исследований показывают, что диэлектрические потери и изменения их со временем ионизационного старения в значительной степени зависят от типа вулканизирующей группы и наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Ворожцов. Измерение диэлектрических характеристик электроизоляционных материалов. «Приборы и техника эксперимента», 1959, № 1.
 2. Б. И. Сажин. Электрические свойства полимеров. «Химия», 1970.
 3. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров. Т. I, «Химия», 1965.
-