

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. М. МАРКОСЯН, С. Т. БАРСАМЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

Применение синтетических латексов дает возможность уменьшить наружные размеры проводов и кабелей, заменить дефицитные материалы (хлопчатобумажную пряжу, шелк и т. д.) и повысить срок службы проводов и кабелей.

Настоящая работа является результатом исследований, проведенных сектором кабельно-изоляционной техники филиала НИИ при Армэлектрозаводе совместно с ЦНИЛ завода им. Кирова. Исследования проводились с целью выяснения электрофизических свойств разных типов хлоропреновых латексов и пригодности их к применению в производстве установочных проводов и слаботочных кабелей.

Электрофизические свойства ненаполненных наиритовых латексов. Особенности строения наиритовых (полихлоропреновых) каучуков определяют их достоинства и недостатки по сравнению с другими типами полимеров.

Атом хлора, находящийся в молекуле полихлоропрена в α положении к двойной связи, экранирует молекулу и определяет ее высокую химическую стойкость. Полихлоропреновый каучук обладает высокой стойкостью в условиях теплового старения, большой выносливостью к динамическим деформациям, озоностойкостью, масло-бензостойкостью, грибо- и атмосфероустойчивостью.

Благодаря присутствию хлора наирит трудно воспламеняется и не горюч. Размеры частиц латекса по диаметру близки к $0,15 \text{ мк}$, величина $P^{21} = 10,5 + 12$, частицы его имеют отрицательный заряд.

Полярный характер полихлоропрена обуславливает высокую прочность адгезионных связей при креплении резины из полихлоропрена к металлам [1].

Проводились исследования пленки из наиритового латекса марок Л-3, Л-4, Л-7. Результаты измерения электрических характеристик латексных пленок различных марок приводятся в таблице 1.

На табл. 1 видно, что все марки наиритовых латексов имеют примерно одинаковые электрические свойства. Из рис. 1 видно, что при повышении температуры увеличение диэлектрических потерь в основном зависит от дипольной поляризации наирита (дипольные молекулы полихлоропрена обусловлены наличием атомов хлора).

Таблица 1

Марка наиритового латекса	Диэлектрические потери (tg^2)		Удельное электрическое объемное сопротивление (Ом. см)		Пробивная электрическая прочность (кВ/мм)		Диэлектрическая прозрачность (%)
	до пребывания в воде	после пребывания в воде 24 ч.	до пребывания в воде	после пребывания в воде 24 ч.	до пребывания в воде	после пребывания в воде 24 ч.	
Л-3	0,18 : 0,3	1,1 и более	$2,5 \cdot 10^{11}$: $4 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$ - $4 \cdot 10^9$	17 : 21	8 : 10	3,2
Л-4	0,21 : 0,4	То же	$2,5 \cdot 10^{11}$: $4 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$: $9 \cdot 10^9$	18,5 : 26	9 : 26	3,2
Л-7	0,07 : 0,23	То же	$4 \cdot 10^{11}$: $8 \cdot 10^{10}$	$0,8 \cdot 10^{10}$: $0,15 \cdot 10^9$	18 - 23	9 : 12	3,2

В начале кривой $\text{tg}^2 = f(T)$ (рис. 1) изменение диэлектрических потерь с повышением температуры обусловлено дипольной поляри-

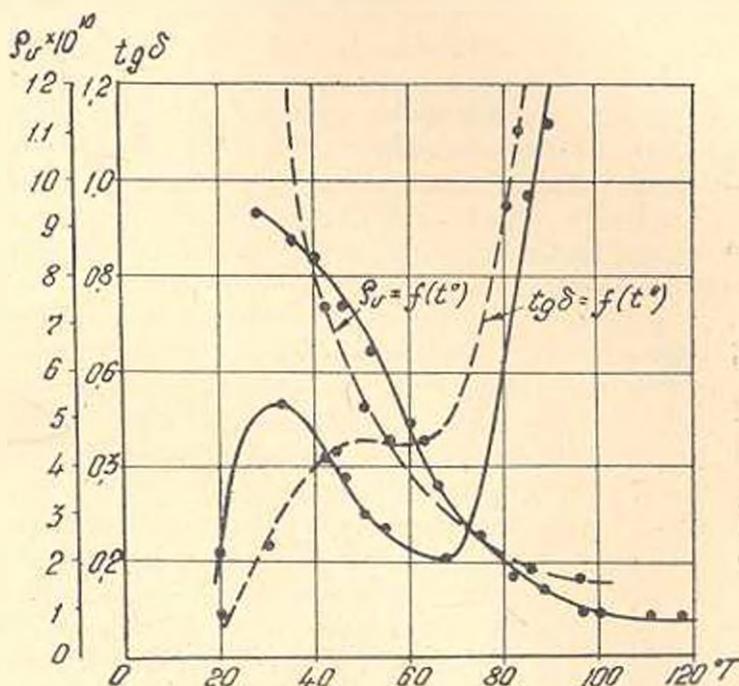


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и объемного электрического сопротивления от температуры без дополнительной сушки наиритовых латексных пленок марки Л-7, а пунктиром—после дополнительной сушки при $T = 20 \pm 5^\circ \text{C}$ и 96 часов.

зацией и адсорбированной в каучуке водой. Адсорбированная вода в латексе остается в результате недостаточной сушки при изготовлении пленок. При температуре 35—40°С диэлектрические потери уменьшаются так как происходит удаление адсорбированной воды. Дальнейший рост диэлектрических потерь с повышением температуры вызван

резким увеличением электропроводности латекса, обусловленного дипольной поляризацией молекул хлоропрена. Несколько меняется форма изменения кривой хорошо высушенных пленок (рис. 1—пунктир).

Удельное объемное сопротивление ρ_v также уменьшается (рис. 1) и стабилизируется при температуре 90—100°С до появления проводящих каналов, т. е. до разрушения химического строения каучука.

Физико-механические свойства ненаполненных наиритовых пленок. Наиритовые пленки имеют хорошие механические свойства, удовлетворяющие требованиям кабельных шланговых резин (табл. 2).

Таблица 2

Марка наиритового латекса	Прочность на разрыв ($\text{кг}/\text{см}^2$)	Относительное удлинение (%)	Остаточное удлинение (%)
Л-7	130—170	1100—1200	14—10
Л-4	110—135	1050—1100	12—20
Л-3	90—130	800—1000	12—18

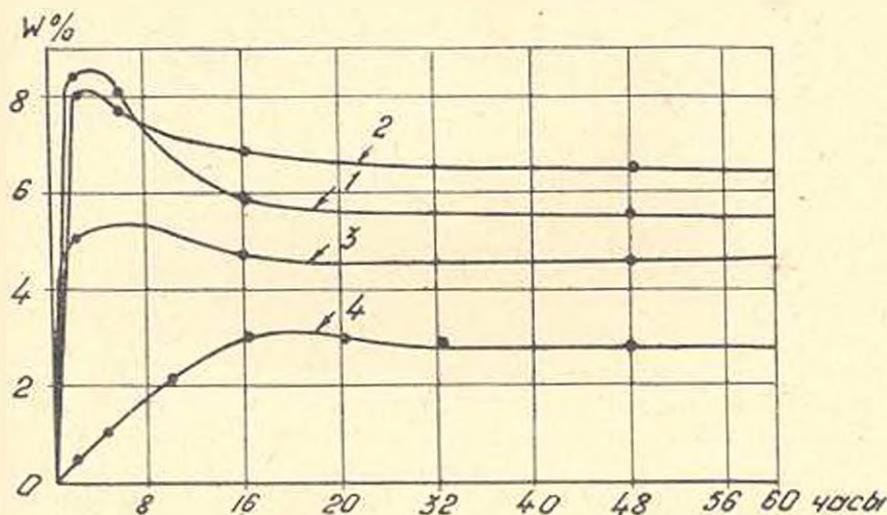
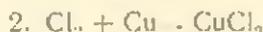
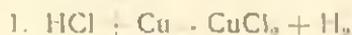


Рис. 2. Зависимость влагопоглощения от времени пребывания в воде наиритовых латексных пленок при $t = 20^\circ\text{C}$; 1—пленка марки Л-3; 2—пленка марки Л-4; 3—пленка марки Л-7; 4—пленка наиритовая Л-7 + 10% печная сажа.

Влагопоглощение наиритовых пленок (рис. 2) обусловлено присутствием в составе латекса эмульгаторов и стабилизаторов. Эти гидрофильные примеси остаются в пленке высокополимера в виде сеток и служат капиллярами для прохождения воды. Поэтому в начале испытания в течение 4–5 часов вес пленки сильно увеличивается, а затем уменьшается из-за вымывания из пленки примесей. При меньшем количестве эмульгаторов и стабилизаторов в пленке они образуют отдельные включения, куда вода не проникает, и явление вымывания не происходит.

Исследовалось влияние полихлоропренового каучука на медь и алюминий. Опыты показали, что полихлоропреновый каучук сильно действует на медь. Из структуры полихлоропренового каучука выделенные молекулы HCl и Cl_2 дают с медью следующие реакции:



На поверхности медной проволоки появляется CuCl_2 , который уменьшает активное сечение провода и является катализатором старения резины. Процесс образования CuCl_2 ускоряется под действием тепла.

На алюминий полихлоропреновый каучук химического воздействия не оказывает благодаря тонкому, химически стойкому слою алюминия.

Физико-механические свойства пленок смесей наиритовых латексов. При изготовлении смесей из наиритового латекса, дающих пленки со специфическими свойствами, с улучшением тепло-масло-световодо- и тропикоустойчивости применяются такие же примеси, как и для наиритовых резиновых смесей, но количество введения их в латекс ограничивается, так как последний является сильно щелочной коллоидной дисперсией.

Применяемые для смеси ингредиенты должны быть стабильными и не вступать в реакцию при диспергировании в латексе.

Ингредиенты, вступающие в реакцию с полимером или растворяющиеся в щелочной среде, образуют положительно заряженные ионы, способствующие коагуляции латекса [2].

Светостойкость латекса улучшается введением сажи, которая полностью поглощает видимый спектр света, сильно отражает ультрафиолетовые лучи, как бы является защитным светофильтром. Улучшением дисперсности и непылизированности (т. е. равномерности распределения) сажи в латексе увеличивается механическая прочность пленки и стойкость к истиранию и озону [2, 3]. Сравнительные физико-механические показатели наиритовых латексных смесей марки И-7 с содержанием сажи и без нее приводятся в таблице 3 [4].

Сажа в латексе вводится в виде водной дисперсии.

Процесс приготовления дисперсии сажи заключается в перемешивании дисперсии мешалкой с большой скоростью вращения. Продолжительность смачивания сажи значительно снижается при повышении температуры воды от 25 °C до 40 °C.

Стабильность сажевой дисперсии в значительной мере зависит от зольности и P^n сажи. Удовлетворительную дисперсию дает печная сажа, которая хорошо вводится в латекс. Равномерность распределения сажи зависит от условий коагуляции латексной смеси [5]. Введение в латекс 10 в. ч. сажи на 100 в. ч. эластомера даст некоторое улучшение прочности на разрыв и прочность на раздираание. При большом количестве сажи эти свойства ухудшаются [2]. Сажа в сме-

Таблица 3

Материал	Модуль при 600% удлинения пленки в кг/см ²	Сопротивление разрыву в кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве в %
Наирит А-7	50	176	1300
Наирит А-7 с 10% сажи (по весу)	275	187	1280

си способствует снижению смачиваемости пленок в воде, что объясняется ее гидрофобностью (рис. 2).

Пластификатор увеличивает влагостойкость, так как образует замкнутую структуру, затрудняющую экстрагирование водорастворимых веществ из пленки (рис. 3) [4, 5].

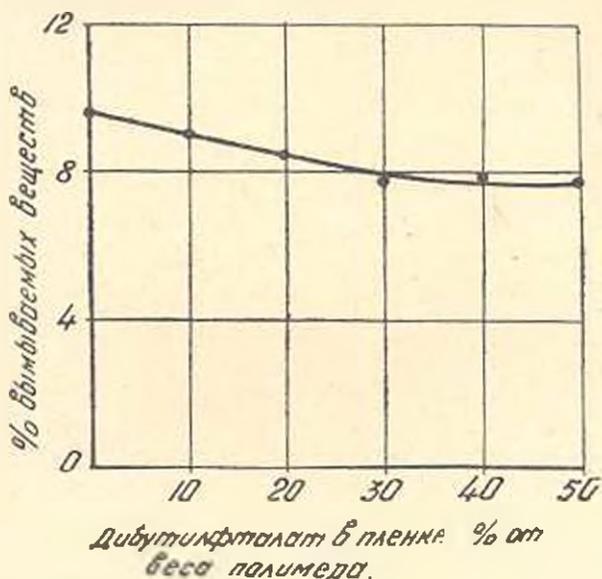


Рис. 3. Количество веществ, вымываемых из пленки в зависимости от содержания дибутилфталата.

В качестве пластификатора можно вводить в латекс вазелиновое масло типа МВМ. Оно уменьшает потеки на пленке, увеличивает эластичность, делает изделие более мягким на ощупь.

Вазелиновое масло вводится в латекс в виде эмульсии, стабилизированной смесью казеината аммония и олеата натрия в соотношении 2:1.

Введение вазелинового масла больше 5 в. ч. на 100 в. ч. эластомера приводит к ухудшению механических свойств пленок. Отрицательной стороной вазелинового масла является то, что масло представляет хорошую среду для развития микроорганизмов.

Для устранения разрушающего воздействия микроорганизмов в латекс вводится фунгистил в виде водной дисперсии анилида салициловой кислоты, стабилизированной казеинатом аммония. Надо отметить, что наиритовые пленки, изготовленные из смеси с содержанием анилида салициловой кислоты, выдержали испытания на тропическую стойкость.

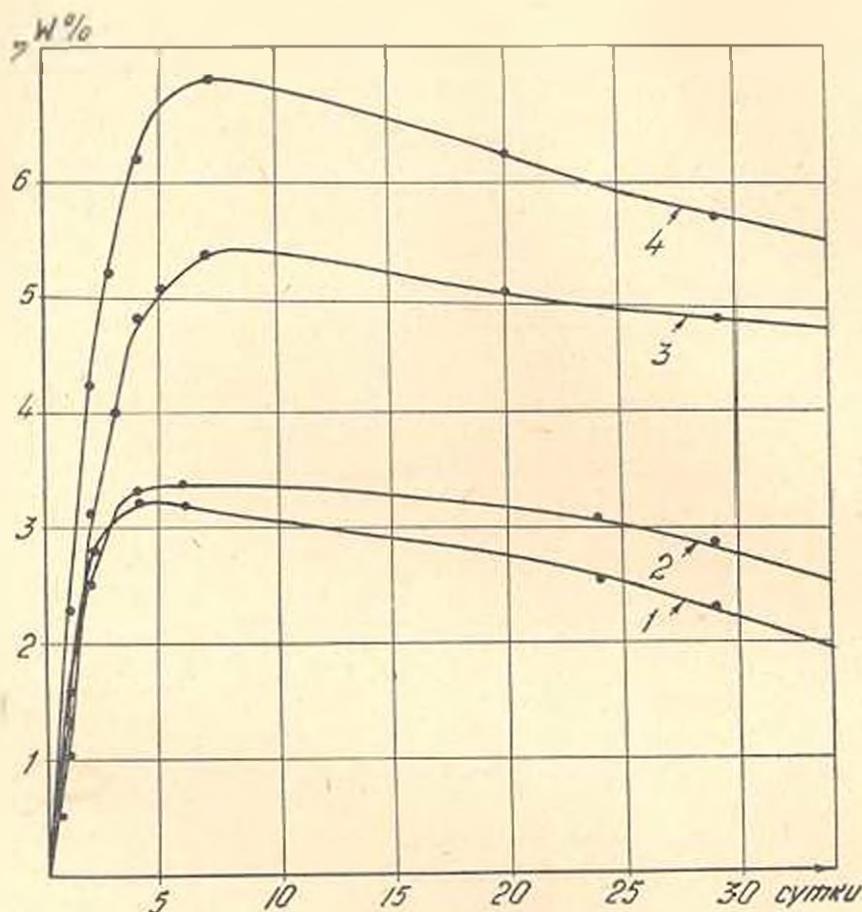


Рис. 4. Влагопоглощение латексных пленок. 1—пленка по рецепту № 1; 2—пленка по рецепту № 1 без вазелиновой эмульсии; 3—пленка по рецепту № 2; 4—пленка по рецепту № 2 без вазелиновой эмульсии.

Введение анилида салициловой кислоты больше 2,5 в. ч. на 100 в. ч. эластомера ухудшает его механические свойства.

Влияние ингредиентов на влагопоглощение наиритовых пленок показано на рис. 4.

В табл. 4 приводятся рецептуры латексных смесей марки Л-7.

Из рис. 4 видно, что смеси с содержанием вазелиновой эмульсии поглощают меньше влаги, чем без нее. Кроме того, латексные смеси с содержанием анилида салициловой кислоты поглощают больше влаги. При изготовлении смесей важную роль играет последо-

Таблица 4

Ингредиенты	Весовых частей	Концентрация ингредиентов в %
Р е ц е п т № 1		
Наиритовый латекс Л-7	100	52
Сажа печная	20	20
Казеинат аммония	5	10
Вазелиновая эмульсия	5	40
Р е ц е п т № 2		
Наиритовый латекс Л-7	100	50
Сажа печная	20	20
Казеинат аммония	5	10
Анилад силицидовой кислоты	2,5	30
Вазелиновая эмульсия	5	40

вательность введения ингредиентов, способ наложения пленок, их сушка и вулканизация.

Влияние методов получения пленок на ее электрофизические свойства. Пленки были получены методом ионного отложения. Изделие погружалось в концентрированный раствор какой-нибудь соли (например, в 30%-ом растворе CaCl_2), один из ионов которой, обычно катион, способен вызывать коагуляцию латекса. После макания в коагуляторе изделие погружалось в ванну с латексом, где через некоторое время оно покрывалось сплошным слоем геля латекса. Толщина пленки зависит от концентрации коагулятора и времени макания изделия. После образования первого слоя геля на изделии дальнейший процесс коагуляции идет за счет диффузированного коагулятора через гель. Получение пленки этим способом требует меньше времени, чем при многократном макании. Отрицательной стороной этого метода является то, что пленка насыщается солями, которые ухудшают ее электрофизические свойства.

Можно применять особый процесс ионного отложения — „электроотложение“, где отсутствует коагулятор, роль которого исполняется постоянным током. В этом случае имеет место процесс электрофореза. Интенсивность гелеобразования в рассматриваемом случае зависит от плотности тока и концентрации эластомера в латексе. Здесь будет иметь место электролиз, при котором образуются кислород и водород у электродов, вредное воздействие которых можно устранить применяя „щелочные диафрагмы“, экраны и т. п. Пленка, полученная методом „электроотложения“, более плотная и прочная (рис. 5) [4].

Для улучшения электрофизических характеристик после гелеобразования можно применять процесс синерезиса или изготовить латекс без регулятора длины молекул полимера, или дигроксидным регуля-

тором. В этих случаях опять применяется процесс синерезиса. Практически синерезис всегда приходится проводить в жидкости (в воде, ацетоне и т. д.), так как в этих условиях из геля полностью удаляются стабилизаторы и соли (образованные при ионном отложении), отрицательно влияющие на свойства пленки. Гель получается более уплотненной, а пленка — прочная.

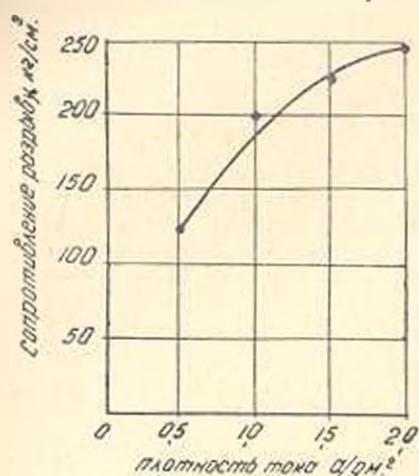


Рис. 5. Зависимость прочности вулканизированной наиритовой латексной пленки от плотности тока.

температуре 70°С два часа, вулканизация — при температуре 130°С один час, в гермостате.

Выводы. Наиритовые латексы с содержанием вазелинового масла типа МВМ можно использовать в качестве изоляции для кабелей и проводов с алюминиевыми или лужеными медными токопроводящими жилами. В этом случае необходимо в технологии предусмотреть процесс синерезиса; наполненные латексы можно использовать в качестве изоляции для кабелей и проводов с алюминиевыми и лужеными медными токопроводящими жилами; саженатолненные латексы можно применять в качестве оболочки в установочных проводах взамен хлопчатобумажной оплетки; наложение изоляции и оболочки целесообразно произвести методом электроотложения; применение латекса в кабельной промышленности дает возможность получить герметичные оболочки толщиной 0,3 мм и меньше, которые невозможно получить при существующем оборудовании и применяемой технологии; для кабельной промышленности можно рекомендовать наиритовый латекс марки И-7; латексы, наполненные фунгицидами и вазелином, могут быть применены в качестве защитного покрова для проводов и кабелей, предназначенных для тропической зоны.

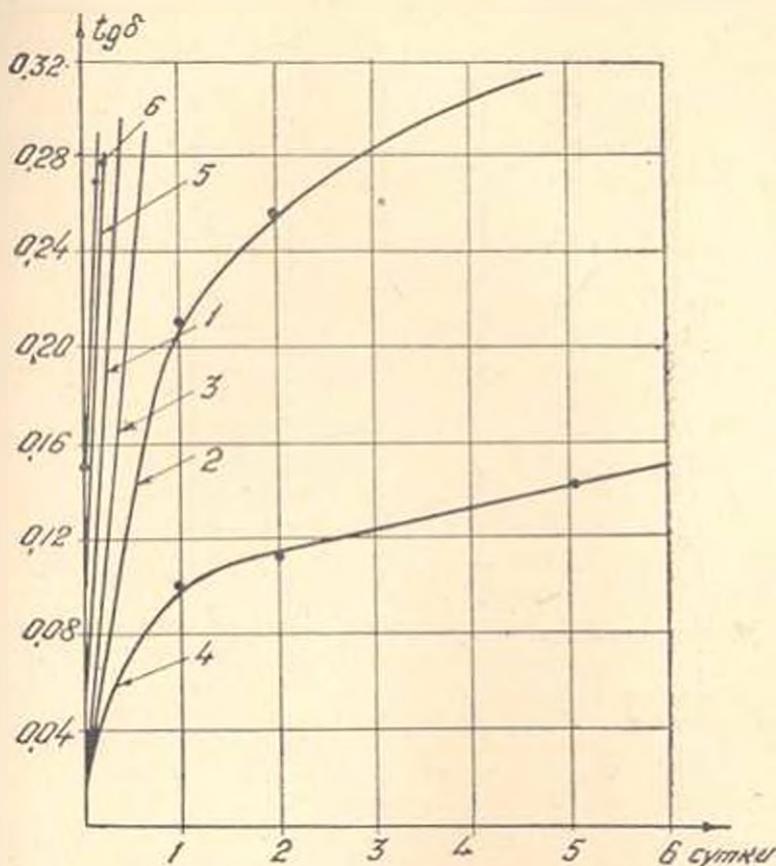


Рис. 6. Зависимость диэлектрических потерь нитриловых латексных пленок от времени пребывания в воде. 1—обычный нитрит .1-7; 2—обычный нитрит .1-7; с синерезисом в горячей воде; 3—нитрит без регулятора; 4—нитрит без регулятора с синерезисом в горячей воде; 5—нитрит с дигроксидным регулятором; 6—нитрит с дигроксидным регулятором и синерезисом в горячей воде.

Մ. Մ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ս. Ք. ԲԱՐՍԱՅԱՆ

ՊՈԼԻՎՈՐՈՓՈՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵԿՍՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱՄՈՏՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կարելի է շինվածքները բարակ շերտերով մտնելու համար կառուցել լատեկսն ալելի նպատակահարմար է ջրան թև ուսինը: Սինթետիկ լատեկսների կիրառումը նմարավորություն է տալիս փոքրացնել հաղորդչարների և կարելների արտաքին չափանյութ. փոխարինել զեֆիցիտային նյութերը (բամբակյա թելը, մետաքսը և այլն) և բարձրացնել հաղորդչարների և կարելների աշխատանքի տևողությունը:

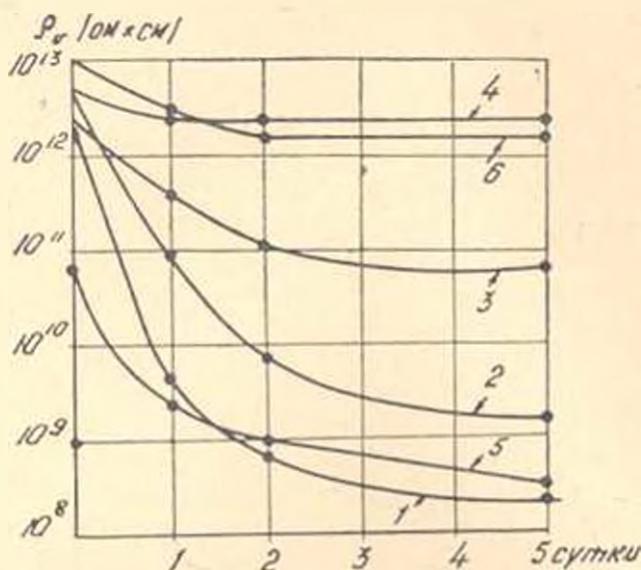


Рис. 7. Зависимость объемного электрического сопротивления от времени пребывания в воде. 1—обычный наприт 11-7; 2—обычный наприт 11-7 с серезисом в горячей воде; 3—наприт без регулятора; 4—наприт без регулятора с серезисом в горячей воде; 5—наприт с дипроксидим регулятором; 6—наприт с дипроксидим регулятором и серезисом в горячей воде.

Տվյալ հոդվածում ամփոփված են գիտահետազոտական աշխատանքի արդյունքները, որը կատարված է համաժողովենական էլեկտրամեխանիկայի գիտահետազոտական ինստիտուտի հայկական ֆիլիալի էլեկտրամեխուսացման և կարելային տեխնիկայի սեկտորի և Կիրովի անվան զործարանի Կենտրոնական գիտահետազոտական լաբորատորիայի հետ համատեղ:

Հետադոտական աշխատանքները կատարված են քլորոպրենային լատեկսների տարրեր տիպերի էլեկտրաֆիզիկական հատկանիշները և նրանց կիրառելիությունը տեղակայման հաղորդարերում ու ջածր հոսանքի կարելներում հայտնաբերելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С. Общая технология резины. Госхимиздат, 1958.
2. Уитби Г. С. и др. Синтетический каучук. Госхимиздат, 1957.
3. Кузминский А. С. и др. Окисление каучуков и резины. Госхимиздат, 1957.
4. Воюцкий С. С., Штарк Б. В. Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров. Гослегпром, 1954.
5. Ушма Р. В., Достян М. С. и др. Латексно-сажистые составы для пропитки шинного корда. «Каучук и резина», 12, 1957.