

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В РЕЦЕПТУРАХ КАБЕЛЬНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

THE USE OF LUMINOPHORES IN CABLE SILOXANE RUBBER FORMULATIONS

S.M. Dudnik, *postgraduate student, engineer, JSC VNIICKP;*

K.A. Zvezdenkov, *Cand. Sc. (Engineering), Head of the laboratory, JSC VNIICKP;*

A.E. Kolykhaev, *Head of Sector, JSC VNIICKP;*

I.V. Muratov, *postgraduate student, engineer, JSC VNIICKP;*

D.V. Novikov, *Cand. Sc.(Engineering), Head of the department, JSC VNIICKP, corr. member of the Academy of Electrotechnical Sciences of the Russian Federation;*

D.A. Kharchenko, *Head of the laboratory, JSC VNIICKP*

С.М. Дудник, *аспирант, инженер ОАО «ВНИИКП»;*

К.А. Звезденков, *канд. техн. наук, заведующий лабораторией ОАО «ВНИИКП»;*

А.Е. Колыхаев, *заведующий сектором ОАО «ВНИИКП»;*

И.В. Муратов, *аспирант, инженер ОАО «ВНИИКП»;*

Д.В. Новиков, *канд. техн. наук, заведующий отделением ОАО «ВНИИКП», член-корреспондент Академии электротехнических наук РФ;*

Д.А. Харченко, *заведующий лабораторией ОАО «ВНИИКП»*

Аннотация. Исследовано влияние люминофора алюмината стронция в рецептурах кабельных силиконовых резин. Продолжительность послесвечения силиконовых резин с различным содержанием люминофора оценивалась с помощью фотокамеры с предварительно заданными параметрами. Оценивалось влияние алюмината стронция на физико-механические и диэлектрические свойства силиконовых резин. Установлено, что алюминат стронция в дозировке 20 масс.ч. может выступать в качестве термостабилизатора силиконовых резин. Отмечено, что дозировка люминофора в исследуемых диапазонах не оказывает влияния на диэлектрические показатели резин (ρ_v , ϵ , $tg\delta$, $E_{пр}$). С учётом полученных положительных результатов, данные исследования будут продолжены.

Ключевые слова: силиконовые кабельные резины, люминофоры, термостабилизатор, продолжительность свечения, тепловое старение, диэлектрические свойства

Abstract. The article describes the influence of luminophore strontium aluminate on cable siloxane rubbers. The effect and duration of afterglow measured using a camera with preset parameters. The heat resistance, dielectric properties were also measured. It was observed what 20 phr. of strontium aluminate increase the heat resistance of siloxane rubber. It was observed what strontium aluminate didn't affect on dielectric properties of siloxane rubbers. These studies will be continued.

Key words: cable siloxane rubbers, luminophore, strontium aluminate, afterglow effect, heat resistance, dielectric properties

Одной из интересных задач современной кабельной промышленности является разработка светоизлучающих материалов для применения в малоосвещённых помещениях и на территориях. Разработка такого типа материала могла бы разрешить массу проблем, таких как обозначение направлений эвакуации в экстренных ситуациях или обеспечение безопасности кабельного изделия от возможных незапланированных внешних воздействий.

*Материал поступил в редакцию 03.11.2023
Автор, ответственный за переписку: Муратов И.В.
E-mail: i.muratov@vniikp.ru; rubber@vniikp.ru*

Люминофорами (от латинского слова «lumen» (свет) и греческого «phógos» (несущий)) называются вещества, способные излучать свет под воздействием различного рода возбуждений.

Люминесценция возникает при воздействии на вещество внешнего излучения (или другого источника энергии), в результате чего электроны переходят на верхние уровни энергии, а затем возвращаются в основное состояние с испусканием фотонов [1].

По длительности свечения различают флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция – быстро затухающая люминесценция, длительность послесвечения составляет наносекунды (10^{-9} с). Фосфоресценция – длительная люминесценция, при которой время послесвечения достигает нескольких минут, часов и даже дней [1].

Люминофоры применяют в светодиодах, люминесцентных лампах, солнечных батареях и дисплеях. Кроме того, люминофоры можно использовать в полимерах с целью придания им светящихся свойств. Это свойство может быть использовано для создания светящихся проводов и кабелей с эффектом свечения в темноте, а также различных табличек, знаков и т.п. Люминофоры можно вводить в различные виды полимеров в зависимости от требований к конечному изделию [2].

На основе литературных данных, был сделан вывод, что в кабельной промышленности возможно применение двух типов люминофоров: фотолюминофоры и электролюминофоры, которые вводят в изоляцию или оболочку проводов и кабелей для их свечения. Фотолюминофоры – сохраняют накопленную световую энергию и отдают её как непосредственно в момент возбуждения, так и в виде послесвечения. Электролюминофоры – свечение возбуждается под действием электрического поля, но послесвечение отсутствует [3].

Одним из наиболее распространённых фотолюминофоров является алюминат стронция (SrAl_2O_4), который обладает высоким уровнем послесвечения. Его можно вводить в полимерную матрицу с целью соз-

дания светящейся кабельной оболочки или использовать в качестве покрытия для уже изготовленных кабелей [4].

Для достижения большей яркости и продолжительности свечения резиновые смеси не должны содержать сажу, мел, оксид цинка и диоксид титана, а также другие пигментирующие наполнители. При этом необходимо обеспечить равномерное распределение их в материале, чтобы достичь однородного свечения кабельного изделия. В связи с этим было решено вводить люминофор в «прозрачные» силиконовые резиновые смеси, что позволило создать резины с ярким и насыщенным послесвечением. Силоксановые резины обладают хорошей термостойкостью, что позволяет создать светящиеся кабельные изделия, работающие в экстремальных условиях [5].

Для оценки результатов свечения резин в ОАО «ВНИИКП» был разработан проект метода определения яркости и продолжительности послесвечения силиконовых резин с различным содержанием люминофора, который заключался в оценке яркости свечения образцов с помощью фотокамеры с предварительно заданными параметрами. Фотофиксация производилась на фотоаппарат Nikon D750 объективом Nikon nikkor 50 mm 1:1.4G при настройках $f1.4$; $1/50s$; ISO 3200. После чего полученные снимки были обработаны в компьютерной программе affinity photo и на их основе построена зависимость яркости послесвечения от времени в процентах. За 100 процентов принимался «исходный» снимок, который делался в первые секунды после отключения источника света.

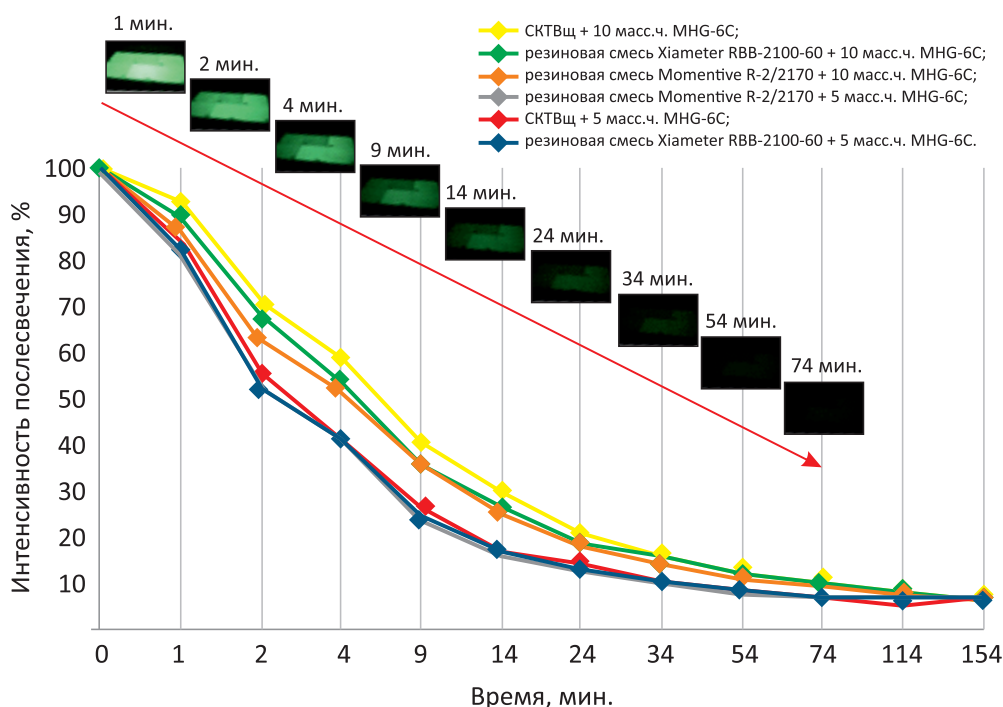


Рис. Зависимость изменения интенсивности послесвечения от времени

Метод заключался в том, что образцы резин в виде пластин толщиной 2 мм заряжались от лампы накаливания 150 Вт в течение 1 часа. После чего источник света отключался и замерялась яркость послесвечения образцов с помощью фотокамеры. Оценка степени свечения производилась в условиях полной темноты.

Для проведения испытаний на лабораторных вальцах были изготовлены смеси на основе готовых силиконовых резиновых смесей (марки Xiameter RBB-2100-60, Momentive R-2/2170) и силиконового каучука СКТВщ. Дозировка люминофора составила 5 и 10 масс.ч. В качестве вулканизирующей группы использовалась перекись 2,4-ДХБ в дозировке 1,25 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. После смешения были свулканизованы пластинки толщиной 2 мм для определения яркости и продолжительности послесвечения, а также физико-механических показателей, и 1 мм пластины для определения диэлектрических характеристик.

Результаты эксперимента по определению яркости и продолжительности послесвечения приведены на рисунке.

Как видно из результатов эксперимента, первые 10 минут наблюдается резкое снижение яркости

послесвечения. После часа послесвечение практически полностью прекращается. Необходимо отметить, что марка силиконовой резины не влияет на время свечения и яркость послесвечения.

Можно сделать вывод, что изделия с применением алюмината стронция (SrAl_2O_4) в качестве люминофора могут эксплуатироваться в течение ограниченного времени при отсутствии других источников света, или в условиях с изменяющейся освещённостью.

Не менее важной частью исследования является изучение влияния алюмината стронция на физико-механические и диэлектрические свойства силиконовых резин.

В табл. 1 приведены результаты изменения физико-механических показателей силиконовой резины на основе Xiameter RBB-2100-60 с люминофором в процессе теплового старения.

Как видно из полученных данных, введение люминофора не оказывает влияния на исходные физико-механические показатели силиконовой резины. Однако после термического старения при 200 и 250 °С резины, содержащие люминофор, имеют высокое значение относительного удлинения при разрыве в

Таблица 1

Изменения физико-механических показателей

Дозировка люминофора, масс.ч.	Показатели							
	до термического старения		после термического старения $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 1$ суток		после термического старения $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 3$ суток		после термического старения $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 10$ суток	
	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %
0	10,2	400	6,2	42	1,2	18	5,3	190
5	9,8	396	5,0	75	5,8	31	7,4	285
10	10,4	425	6,0	169	5,9	67	8,0	290

f_p – условная прочность при растяжении;

ϵ_p – относительное удлинение при разрыве

Таблица 2

Диэлектрические показатели

Дозировка люминофора, масс.ч.	Показатели			
	ρ_v , Ом·м	ϵ	$\text{tg}\delta$	$E_{пр}$, МВ/м
Требования*	н/м $5,0 \cdot 10^{14}$	н/б 3,5	н/б 0,03	н/м 22,0
0	$2,8 \cdot 10^{15}$	3,1	0,007	25,8
5	$2,0 \cdot 10^{16}$	3,0	0,007	22,2
10	$1,9 \cdot 10^{16}$	2,9	0,008	22,3
20	$2,4 \cdot 10^{16}$	3,1	0,014	22,1

ρ_v – удельное объёмное сопротивление;

ϵ – диэлектрическая проницаемость;

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь;

$E_{пр}$ – электрическая прочность

* Требования кабельной промышленности по диэлектрическим показателям силиконовой резины – ТУ 38.103693–90 MAXSIL



сравнении с резиной, не содержащей люминофор. Показатель условной прочности при растяжении также имеет более высокие значения, но при этом не зависит от дозировки люминофора.

Из этого можно сделать вывод, что люминофор повышает термостойкость силиконовых резин.

В табл. 2 приведены диэлектрические показатели силиконовой резины до и после увлажнения при температуре 20 °С в течение 24 часов.

Как видно из результатов испытаний, люминофор не оказывает существенного влияния на диэлектрические характеристики силиконовой резины и соответствует требованиям кабельной промышленности.

ВЫВОДЫ

- Из проведённой работы можно сделать вывод, что применение люминофоров на основе алюмината стронция в силиконовых резинах позволяет достичь кратковременного яркого свечения при полной темноте или более длительного при условиях переменного освещения.

- Кроме того, алюминат стронция повышает термическую стабильность силиконовых резин при высоких температурах.

- По результатам предварительных испытаний опытных образцов определено оптимальное содержание люминофора, которое составило 10 масс.ч.

- С учётом предварительных результатов работы по данной тематике исследования влияния люминофоров различной природы на эластомерные материалы будут продолжены.

Список источников

1. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Мионов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1975. – 73 с.

2. Зверева Е.М., Манаширов О.Я., Голота А.Ф. Новый класс многофункциональных люминофор на основе алюминатов стронция // Вестник Южного научного центра РАН. 2006. Т. 2, № 4. С. 31–37.

3. Зверева Е.М., Манаширов О.Я., Голота А.Ф. Люминесцентные свойства соединений в системе

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ / Полифункциональные химические материалы и технологии: сб. ст. под. ред. Ю.Г. Слизова. – Томск, 2007. Т. 1. – С. 98–101.

4. Elkin I. Gutierrez-Velasquez, Henry A. Colorado. Photoluminescent asphalt coating made from recycled EPS and strontium aluminate particles for improved road safety and waste management: a characterization study using ethyl acetate and acetone diluents // Journal of Materials Research and Technology, Colombia. September–October 2023. Vol. 26. P. 1397–1411.

5. Ruosi Yan, Yue Li, Wei Zhang, Xiaoyan Li, Lixia Jia. Preparation and long-persistent luminescence study on strontium aluminate particles dip-coated compound textile // Journal of Materials Research and Technology, China. May–June 2020. Vol. 9, Issue 3. P. 5228–5240.

List of References

1. Kazankin O.N., Markovsky L.Ya., Mironov I. A., Pekerman F.M., Petoshina L.N. Inorganic luminophores. – L.: Chemistry, 1975. – 73 p.

2. Zvereva E.M., Manashirov O.Ya., Golota A.F. The new class of multifunctional luminophores based on strontium aluminate // Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2006. Vol. 2, No 4. P. 31–37.

3. Zvereva E.M., Manashirov O.Ya., Golota A.F. Luminescence properties of compounds in the $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ system / Polyfunctional chemical materials and technologies. Collection of articles edited by Yu.G. Slizhov. – Tomsk: 2007. Vol. 1. – P. 98–101.

4. Elkin I. Gutierrez-Velasquez, Henry A. Colorado. Photoluminescent asphalt coating made from recycled EPS and strontium aluminate particles for improved road safety and waste management: a characterization study using ethyl acetate and acetone diluents // Journal of Materials Research and Technology, Colombia. September–October 2023. Vol. 26. P. 1397–1411.

5. Ruosi Yan, Yue Li, Wei Zhang, Xiaoyan Li, Lixia Jia. Preparation and long-persistent luminescence study on strontium aluminate particles dip-coated compound textile // Journal of Materials Research and Technology, China. May–June 2020. Vol. 9, Issue 3. P. 5228–5240. ■

ПОДПИСАТЬСЯ НА ЖУРНАЛ «КАБЕЛИ И ПРОВОДА» МОЖНО В РЕДАКЦИИ

Стоимость подписки на I полугодие 2024 года (3 номера):

- для членов Ассоциации «Электрокабель» — 2850 руб.;

- для остальных подписчиков России — 3000 руб.

НДС не облагается по ст. 145 НК РФ

По вопросам подписки: Алла Тимофеева
Тел./факс: +7 (495) 918-16-27 E-mail: kp@vniikp.ru

Реквизиты для оплаты в рублях:

ООО «Журнал «Кабели и Провода»

ИНН 7722159427

р/с 40702810238120102932

в Московском банке ПАО СБЕРБАНК, г. Москва

к/с 3010181040000000225

БИК 044525225

Подписной индекс в каталоге агентства «Урал-Пресс» — 79943