

**УКРАЇНА**

(19) **UA** (11) **75372** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
H01B 17/02 (2006.01)
H01B 17/50 (2006.01)
H01B 19/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 06705	(72) Винахідник(и): Таран Володимир Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 31.05.2012	(73) Власник(и): ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ИНВЕСТ- ЕНЕРГО", ул. Угрешская, 2, стр. 6, г. Москва, 115088 (RU)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 26.11.2012	(74) Представник: Колосов Олександр Євгенович, реєстр. №269
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.11.2012, Бюл.№ 22	

**(54) КРЕМНІОРГАНІЧНА ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНА ГІДРОФОБНА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ
ВИСОКОВОЛЬТНИХ ІЗОЛЯТОРІВ**

(57) Реферат:

Кремнієорганічна електроізоляційна гідрофобна композиція для високовольтних ізоляторів на основі одно- або двопакувального кремнієорганічного компаунда холодного твердіння, рідкого або пастоподібного в початковому стані, що містить силіконовий низькомолекулярний каучук, твердий наповнювач у вигляді гідрату окису алюмінію, рідкий наповнювач у вигляді низькомолекулярної кремнієорганічної рідини, отверджувач або каталізатор, а також органічний розчинник у вигляді розчинника марки "сольвент нафтовий". Як силіконовий низькомолекулярний каучук композиція містить каучук марки СКТН, як низькомолекулярну кремнієорганічну рідину композиція містить кремнієорганічну рідину марки 119-215, як твердий наповнювач композиція додатково містить сажу ацетиленову, як отверджувач композиція містить метлтриацетоксисилан, при цьому на 100,0 мас.ч. каучуку композиція містить низькомолекулярну кремнієорганічну рідину в кількості (1,25-2,5) мас.ч., гідрат окису алюмінію в кількості (5-15,0) мас.ч., сажу ацетиленову у кількості (0,5-2, 5) мас.ч., а також твердник у кількості (2,5-6,5) мас.ч.

UA 75372 U

Корисна модель належить до кремнієорганічних гідрофобних композицій, призначених для електроізоляційних конструкцій, наприклад, високовольтних ізоляторів, і може бути використана для посилення вологорозрядної напруги та підвищення електричної міцності зовнішньої ізоляції, що працює в умовах забруднення.

Відома електроізоляційна гідрофобна композиція у вигляді кремнієорганічних паст, що наноситься на поверхню електроізоляційних конструкцій, і використовується для підвищення вологорозрядних напруг високовольтної ізоляції [1].

Недоліком відомої композиції у вигляді гідрофобних паст є те, що в процесі експлуатації гідрофобний пастоподібний шар насичується забруднюючими речовинами і втрачає свої гідрофобні властивості, наслідком чого є низькі значення витримуваних робочих напруг, а також необхідність періодичної заміни електроізоляційної конструкції.

Як аналог вибрана електроізоляційна гідрофобна композиція у вигляді кремнієорганічних еластомерів, які утворюють на поверхні ізолятора тверду захисну плівку [2].

Недоліком композиції аналога є недостатньо високі експлуатаційні властивості і термін служби наносимого на її основі гідрофобного покриття (далі - ГП), наслідком чого є низькі значення витримуваних робочих напруг, а також необхідність періодичної заміни електроізоляційної конструкції.

Як найбільш близький аналог (прототип) вибрана електроізоляційна гідрофобна композиція на основі кремнієорганічного компаунда (КОК) холодного твердіння з твердим наповнювачем у вигляді діоксиду титану та гідратом окису алюмінію, і з рідким наповнювачем у вигляді низькомолекулярної кремнієорганічної рідини, а також органічного розчинника марки "Сольвент нафтовий". При цьому вагове співвідношення між компаундом і низькомолекулярною кремнієорганічною рідиною становить 1:(0,015-0,02), а вагове співвідношення між компаундом і гідратом окису алюмінію становить 1:(0,07-0,1) [2].

Недоліками композиції найбільш близького аналога є недостатньо високі експлуатаційні (електроізоляційні) властивості і термін служби наносимого на її основі ГП через відсутність оптимального складу і співвідношення компонентів композиції, наслідком чого є недостатньо високі значення витримуваних робочих напруг, а також необхідність періодичної заміни електроізоляційної конструкції.

Технічною задачею корисної моделі є підвищення надійності та збільшення терміну служби завулканізованого покриття електроізоляційної конструкції на основі гідрофобної електроізоляційної композиції шляхом встановлення оптимального складу і співвідношення компонентів гідрофобної композиції, що приведе також до підвищення вологорозрядних напруг високовольтної ізоляції протягом всього тривалого терміну її експлуатації.

Поставлена технічна задача вирішується тим, що в кремнієорганічній електроізоляційній гідрофобній композиції для високовольтних ізоляторів на основі одно-або двопакувального кремнієорганічного компаунда холодного твердіння, рідкого або пастоподібного в початковому стані, що містить силіконовий низькомолекулярний каучук, твердий наповнювач у вигляді гідрату окису алюмінію, рідкий наповнювач у вигляді низькомолекулярної кремнієорганічної рідини, отверджувач або каталізатор, а також органічний розчинник у вигляді розчинника марки "сольвент нафтовий", новим є те, що, як силіконовий низькомолекулярний каучук композиція містить каучук марки СКТН, як низькомолекулярну кремнієорганічну рідину композиція містить кремнієорганічну рідину марки 119-215, як твердий наповнювач композиція додатково містить сажу ацетиленову, як отверджувач композиція містить метилтриацетоксисилан, при цьому на 100,0 мас.ч. каучуку композиція містить низькомолекулярну кремнієорганічну рідину в кількості (1,25-2,5) мас.ч., гідрат окису алюмінію в кількості (5-15,0) мас.ч., сажу ацетиленову у кількості (0,5-2, 5) мас.ч., а також твердник у кількості (2,5-6,5) мас.ч.

Вагове співвідношення між компаундом і органічним розчинником в композиції на 100,0 мас.ч. каучуку варіюється в залежності від температури навколишнього середовища і становить (0,85-1,0) мас.ч. при температурі навколишнього середовища до 25 °С, а також (1,05-1,4) мас.ч. при температурі навколишнього середовища понад 25 °С.

Завулканізоване покриття на основі композиції характеризується наступними електроізоляційними властивостями: питомий об'ємний опір ρ_v , не менше 3×10^{14} Ом \times см, питомий поверхневий опір ρ_s , не менше $1,0 \times 10^{15}$ Ом; тангенс кута діелектричних втрат $\tan \delta$, не більше 0,008, а також можливість експлуатації при робочих напругах 6-750 кВ.

Перераховані вище ознаки складають суть корисної моделі.

Наявність причинно-наслідкового зв'язку між сукупністю суттєвих ознак корисної моделі і досягнутим технічним результатом полягає в наступному.

При різних станах навколишнього середовища на зовнішній поверхні високовольтної ізоляції утворюються шари забруднень різної інтенсивності. Осідаючи з повітря частки утворюють з

плином часу на поверхні ізоляторів шар забруднення. Цей шар при його зволоженні атмосферною вологою збільшує свою електропровідність, що ще більше знижує ізолюючу здатність ізоляційних конструкцій. В результаті створюються умови для перекриття ізоляторів не тільки при перенапруженнях, а й при нормальному експлуатаційному режимі.

Отже, для підвищення надійності високовольтної ізоляції в забруднених районах залишається актуальним завдання посилення зовнішньої ізоляції для забезпечення високих розрядних напруг в несприятливих умовах. Вирішенням цієї проблеми є застосування кремнієорганічних ГП на основі КОК.

Було встановлено, що кремнієорганічні ГП найбільш доцільно застосовувати в районах, де забруднення в атмосфері мають переважно газоподібні і туманоподібні компоненти. У той же час основною технічною проблемою є дефіцит ефективних способів приготування і нанесення ГП, а також вибір оптимальних співвідношень компонентів наносимої гідрофобної електроізоляційної композиції. Це, в свою чергу, не забезпечує максимально високих значень розрядних напруг при роботі таких електроізоляційних конструкцій в умовах забруднення різного ступеня і зволоження.

Особливо слід зупинитися на обґрунтуванні оптимізації складу гідрофобної композиції. Відомо, що однопакувальні композиції, складаються, як правило, з полімеру з гідрофільними силанольними групами і взятого в надлишку відносно до гідрофільних силанольних груп метилтриацетоксисилану, який добре розчиняється у полімері. Ця заздалегідь приготовлена за відсутності води суміш достатньо стабільна в сухому середовищі, а процес структурування її відбувається тільки під впливом вологи повітря.

Тобто однопакувальні гідрофобні композиції можуть бути використані тільки на повітрі для отримання відносно тонкошарових покриттів. До недоліків таких композицій належить неможливість застосування їх в замкнутому об'ємі, в системах з обмеженим доступом повітря, для отримання товстостінних виробів, а також виділення при їх затвердінні карбонової кислоти.

У процесі затвердіння композицій утворюється плівка зшитого полімеру, що утрудняє дифузію вологи повітря в полімерну масу, що відбивається на характеристиках затверділого матеріалу. Розведення однопакувальної композиції розчинниками дозволяє регулювати в'язкість суміші, уповільнити полімеризацію в її об'ємі і отримувати на поверхні ізоляторів методом розпилення однорідні покриття потрібної товщини.

Так як гідрофобізація зовнішньої ізоляції в більшості випадків здійснюється на діючих енергооб'єктах, тобто в польових умовах, процес приготування гідрофобної композиції повинен бути максимально простим, і в той же час забезпечувати з достатньою точністю співвідношення компонентів (тобто оптимальність складу композиції визначається шляхом дослідження оптимальності одержуваних при цьому експлуатаційних властивостей затверділої композиції).

Проведені дослідження показали, що при введенні до складу композиції будь-якого компонента (речовини) для поліпшення однієї з характеристик одержуваного полімерного покриття, можуть погіршуватися показники іншої його характеристики. У зв'язку з цим оптимізація складу композиції являє собою комплексну задачу, складність якої безпосередньо залежить від числа компонентів, що входять до складу покриття. Вона полягає у визначенні параметра оптимізації і впливаючих на нього факторів, виборі моделі і плану експерименту (лабораторних випробувань), проведенні випробувань, аналізу отриманих результатів та прийнятті рішення.

Параметр оптимізації повинен бути універсальним і ефективним з точки зору опису кінцевого результату, бути кількісною величиною, яка має фізичний сенс. Ця величина повинна досить легко вимірюватися або обчислюватися.

Головною властивістю полімерного покриття, призначеного для відновлення або посилення вологорозрядних характеристик зовнішньої ізоляції є, його гідрофобність. Гідрофобні властивості безпосередньо характеризуються величиною кута змочування поверхні α . Однак одиничне вимірювання α характеризує гідрофобність на малій ділянці поверхні, тому визначення усередненої гідрофобності всього об'єкта досить трудомістке завдання. Разом з тим, як показали дослідження, гідрофобність безпосередньо пов'язана зі зміною при зволоженні поверхні покриття ряду його фізичних (електроізоляційних) характеристик.

При зволоженні реальних ізоляційних конструкцій (ізоляторів) з покриттям у залежності від гідрофобності останнього (а при експлуатації ще й від забруднення) зменшується поверхневий опір ρ_s і зростає струм витоку I_{vt} . Крім того, відомо, що для виявлення дефектів в ізоляції (діелектричних матеріалах) у ряді випадків використовується вимірювання тангенса кута діелектричних втрат $\tan \delta$.

Силоксанові покриття холодного твердіння можна умовно представити у вигляді шару полімерного матеріалу, всередині якого є безліч повітряних включень, що утворилися внаслідок

випаровування розчинника. Об'єм цих включень у багато разів менше об'єму полімерного матеріалу. При його зволоженні частина включень поблизу поверхні заповнюється водою.

Оскільки розподіл і орієнтація пор і порожнеч у покритті, наповнених вологою, можуть значною мірою коливатися під впливом таких факторів, як режим нанесення покриття, умови навколишнього середовища тощо, то при однаковій кількості поглиненої води значення діелектричної проникності зразки одного і того ж матеріалу можуть значно відрізнятися. Крім того, зміни досліджуваних зразків при зволоженні менш значні, ніж $\text{tg}\delta$, і для їх визначення потрібне точне вимірювання товщини покриття, що висуває особливі вимоги до вимірювальних приладів і якості досліджуваних зразків.

Таким чином, для забезпечення ефективного проведення робіт у польових умовах композиція, призначена для одержання гідрофобних покриттів холодного твердіння, повинна бути в першу чергу стійкою до можливого потрапляння домішок, і мати життєздатність, що забезпечує проведення робіт в широкому діапазоні температур. Тому можна зробити висновок про те, що кращою основою для нанесення кремнієорганічного гідрофобного покриття холодного твердіння, незважаючи на існуючі обмеження, буде все ж однофазова композиція (компаунд).

До широко відомих в даний час компаундів даного типу належать "Сілгард" (США), КЛТ-30А (Росія), ЕКП-102 (України). Діелектричні характеристики зразків покриттів (твердих полімерних плівок), отриманих при затвердінні цих компаундів, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Діелектричні характеристики гідрофобних покриттів, отриманих на основі однокомпонентних компаундів холодного твердіння

Склад	Питомий об'ємний опір ρ_v , Ом \times см	Питомий поверхневий опір ρ_s , Ом	Тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$	Відносна діелектрична проникність, ϵ
"Сілгард"	$2,03 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^{15}$	0,0029	3,08
КЛТ-30А	$3,03 \times 10^{14}$	$1,7 \times 10^{15}$	0,0028	2,38
ЕКП-102	$4,63 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{15}$	0,0020	1,88

Так як оптимізованим об'єктом є кремнієорганічне ГП холодного твердіння, то основними факторами, що впливають на процес його утворення і визначають його властивості, є компоненти, що входять до складу композиції, і їх кількість. Вибір шуканих компонентів був обумовлений як їх достоїнствами, так і їх недоліками з точки зору як електроізоляційних властивостей, так і технологічності одержуваної композиції (див.табл.2).

Таблиця 2

Переваги і недоліки речовин, що вводяться до складу гідрофобної композиції

наповнювач	переваги	недоліки
Сажа (C)	Отримання пофарбованого покриття, можливість утворення додаткових зв'язків (збільшення механічної міцності і короностійкості)	Знижується дугостійкість і ρ_v , збільшуються $\text{tg}\delta$ і ϵ .
Двоокис титану (TiO_2)	Збільшується дугостійкість	Ускладнюється процес приготування композиції. При рівних діелектричних характеристиках, по збільшенню лугостійкості значно поступається гідрату окису алюмінію.
Оксид заліза (II) (FeO)	Збільшується дугостійкість. Отримання пофарбованого покриття, можливість утворення додаткових зв'язків (збільшення механічної міцності і короностійкості)	Знижується ρ_v , збільшуються $\text{tg}\delta$ і ϵ . При рівних діелектричних характеристиках, по збільшенню лугостійкості поступається гідрату окису алюмінію.
Оксид алюмінію (Al_2O_3)	Збільшується дугостійкість.	Знижується ρ_v , збільшуються $\text{tg}\delta$ і ϵ .
Гідрат окису алюмінію $\text{Al}_r(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O})$	Збільшується дугостійкість. У порівнянні з оксидом алюмінію при рівній лугостійкості покриття має найкращі діелектричні характеристики	Знижується ρ_v , збільшуються $\text{tg}\delta$ і ϵ .
Низькомолекулярна кремнієорганічна рідина 119-215 (K)	Збільшується швидкість поновлення гідрофобності після впливу коронного розряду. Зменшується водопоглинання. Поліпшуються діелектричні характеристики.	Знижується дугостійкість. При вмісті 10 % і більше від компаунда істотно сповільнюється полімеризація покриття
Кремнієорганічна рідина ПМС-100	Зменшується водопоглинання. Поліпшуються діелектричні характеристики. Можлива часткова заміна застосовуваних при завданні легкозаймистих рідин (розчинників)	Знижується дугостійкість (особливо при вмісті більше 5 % від маси компаунда). Постає рідина 119-215 по швидкості відновлення гідрофобності після впливу коронного розряду.

З вищевикладеної таблиці випливає, що з перерахованих компонентів для подальшого розгляду як оптимізуючі фактори доцільно досліджувати такі:

1. Гідрат окису алюмінію (основне призначення - збільшення лугостійкості).
 2. Оксид заліза (II) (збільшення лугостійкості і короностійкості).
 3. Низькомолекулярна кремнієорганічна рідина 119-215 (збільшення швидкості відновлення гідрофобності після впливу корони, зменшення водопоглинання).
 4. Сажа ацетиленова (фарбування покриття, підвищення короностійкості). Основне призначення гідрату окису алюмінію та оксиду заліза (II) у складі композиції однакове. На властивості покриття (в першу чергу діелектричні), безсумнівно, впливають умови навколишнього середовища під час нанесення покриття (температура і відносна вологість), в'язкість композиції, що наноситься, та її кількість на одиницю площі (що визначає товщину покриття).
- Відповідно до прийнятого рішення, на металеві зразки (по 5 круглих зразків діаметром 100 мм для вимірювання діелектричних характеристик і водопоглинання, і по 5 прямокутних зразків 70 мм x 35 мм для визначення лугостійкості) методом розпилення були нанесені такі гідрофобізуючі композиції (тут цифри у дужках - вміст компонента в 100 % КОК):
- склад № 1: КОК (100) + FeO (26) + K(1) + C(0);
 - склад № 2: КОК (100) + Al_r (5) + K(1,25) + C(1);
 - склад № 3: КОК (100) + FeO (14) + K(1) + C(4);
 - склад № 4: КОК (100) + Al_r (13) + K(1,5) + C(2,5);

- склад № 5: KOK (100) + FeO(26) + K(3,5) + C(3);
 склад № 6: KOK (100) + Al_r(7) + K(5) + C(4);
 склад № 7: KOK (100) + FeO(14) + K(3,0) + C(1);
 склад № 8: KOK (100) + Al_r(20) + K(5) + C(5);
 5 склад № 9: KOK (100) + Al_r(11) + K(2,0) + C(0,5);
 склад № 10: KOK (100) + Al_r(10) + K(2,5) + C(3,5);
 склад № 11: KOK (100) + Al_r(18) + K(4) + C(5);
 склад № 12 (контрольний): KOK (100) + C(1).

- 10 Після визначення товщини отриманих покриттів на круглих зразках було проведено відбраковування: якщо середня товщина була менше 150 мкм або значення довірчого інтервалу були більше 10 % середньої величини, то зразок виключався з випробувань. Усереднені характеристики ГП складів №№1-8 наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Усереднені характеристики ГП складів №№1-8

склад	характеристики початковому стані			після 24 год. зволоження в дистильованій воді			прирощення $\Delta \text{tg}\delta$	лугостійкість t, с
	ρ_v , Ом х см	$\text{tg}\delta$	ε	ρ_v , Ом х см	$\text{tg}\delta$	ε		
№1	$4,26 \times 10^{14}$	0,0045	3,19	$2,29 \times 10^{14}$	0,0106	3,25	0,0061	-
№2	$4,47 \times 10^{14}$	0,0073	2,53	$2,62 \times 10^{14}$	0,0181	2,77	0,0108	137,2
№3	$3,55 \times 10^{14}$	0,0059	3,09	$2,41 \times 10^{14}$	0,0113	3,20	0,0052	83,5
№4	$10,5 \times 10^{14}$	0,0084	2,55	$6,24 \times 10^{14}$	0,0227	2,99	0,0143	197,5
№5	$10,14 \times 10^{14}$	0,0056	3,03	$5,06 \times 10^{14}$	0,0111	3,21	0,0055	12,5
№6	$3,50 \times 10^{14}$	0,0085	2,89	$2,75 \times 10^{14}$	0,0169	3,11	0,0084	224,7
№7	$2,72 \times 10^{14}$	0,0036	2,87	$1,80 \times 10^{14}$	0,0085	2,93	0,0049	36,2
№8	$3,41 \times 10^{14}$	0,0083	2,49	$2,46 \times 10^{14}$	0,0206	2,80	0,0123	449,2

- 15 У ході випробувань для кожного зразка проводили: зовнішній огляд і визначення діелектричних характеристик (ρ_v , $\text{tg}\delta$, ε) з періодичністю 1 раз на добу в початковий період випробувань (до 4 діб) і 1 раз на 2-3 доби в наступний період. За результатами візуальних спостережень за станом поверхні зразків було зазначено наступне:

- 20 1) через 2-і доби від початку випробувань - поява видимих змін поверхні покриття в області дії коронного розряду;
 2) через 8 діб - поява потемніння поверхні (близько 50 % площі) на відстані до 4 мм від краю високовольтних електродів і поява слідів впливу коронного розряду (слабкого райдужного відтінку при спостереженнях під гострим кутом) на відстані до 7 мм від краю електродів;
 3) за період через 11-17 діб - посилення потемніння поверхні (100 % площі) на відстані до 5
 25 мм від краю високовольтних електродів і поширення слідів впливу (слабкого райдужного відтінку) на відстань до 8 мм від краю електродів;
 4) через 29 діб - посилення потемніння поверхні і розширення кордонів цієї області на відстань до 6 мм від краю електродів;
 5) за весь подальший період від 31 до 60 діб (закінчення випробувань) - розміри областей з
 30 видимою зміною стану поверхні майже не змінювалися: область потемнілої поверхні мала форму кільця з діаметрами 26 мм і 12 мм, а сліди від дії коронного розряду відзначалися на відстані до 9 мм від краю електродів.

- 35 Протягом всього періоду випробувань значення (ρ_v , $\text{tg}\delta$, ε) випробуваних зразків змінювалися незначно. Всі отримані значення знаходилися в межах можливих відхилень через нерівномірність товщини зразків і коливань температури навколишнього середовища під час вимірювань. Зміни стану поверхні в області дії коронного розряду свідчать про процеси деструкції полімерного матеріалу.

- 40 Було встановлено, що через 10 і більше діб після початку випробувань ці процеси починають стабілізуватися, а швидкість руйнування покриттів із вмістом сажі 3,5-5 % (склади № 10 і № 11) менше, ніж у покриттів, що містять 0,5 % і 1 % (склади № 9 і № 12).

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити наступні висновки:

- 1) зразки кремнієорганічних композицій із збільшеним до 3,5-5 % вмістом сажі (склади № 10 і № 11) мають більшу стійкість до дії коронного розряду великої тривалості; при цьому оптимальний вміст сажі становить 0,5-2,5 %;

2) збільшення вмісту сажі не знизило водовідштовхувальних властивостей, що визначаються за збільшення маси після зволоження у дистильованій воді;

3) зразки, що містять 1,25-2,5 % низькомолекулярної кремнієорганічної рідини 119-215, за своїми гідрофобним властивостям (вологобиранням) лише незначно поступаються зразкам, що містять 3,5-4 % цієї ж рідини.

4) З метою підвищення трекінгоерозійної стійкості ГП як антипірин до його складу вводять і гідрат окису алюмінію $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Він має більшу розчинність в "Сольвенті нафтовому", ніж діоксид титану, що значно полегшує приготування гідрофобізуючої композиції в "польових умовах" (безпосередньо на території об'єкта гідрофобізації).

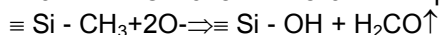
Наявність хімічно зв'язаної води дає можливість частині молекул гідрату окису алюмінію приймати участь в реакціях полімеризації однокомпонентних кремнієорганічних компаундів холодного твердіння. В результаті збільшується швидкість полімеризації, і деяка частина атомів алюмінію включається в структуру полімерних ланцюгів, що збільшує їх стійкість до термічної деструкції. Збільшення кількості гідрату окису алюмінію підвищує лугостійкість покриття. Але при цьому знижується питомий об'ємний опір і збільшується тангенс кута діелектричних втрат, вимірювані на зразку після 24 годин зволоження у дистильованій воді.

5) Збільшення частки низькомолекулярної кремнієорганічної рідини 119-215 (більше 2,5 %, тобто до 3-5 % і більше від маси КОК), як показали проведені експерименти, уповільнює процеси полімеризації. У результаті цього поверхня покриття може тривалий час залишатися липкою і частки забруднених частинок, що випали за цей час, насичують поверхневий шар, погіршуючи його діелектричні характеристики.

КОК забезпечує утворення механічно міцного покриття, а низькомолекулярна кремнієорганічна рідина 119-215 заповнює вільні простори, що утворюються при затвердінні, перешкоджаючи проникненню молекул води та іонів солей результату їх дифузії з навколишнього середовища. Це зменшує вологопроникність і вологобирання покриття, збільшує його стійкість до поверхневих струмів витоку і часткових розрядів.

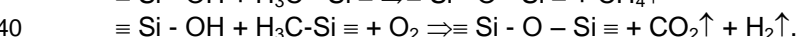
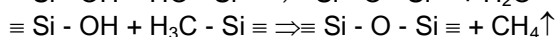
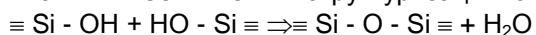
Після комплексного аналізу всіх даних про зміну характеристик випробовуваних зразків (α , ρ_v , $\tan \delta$, ϵ), спільно з наявною інформацією про механізми окислення кремнієорганічних полімерів, був зроблений висновок про те, що передбачуваний механізм фізико-хімічного "руйнування" гідрофобного покриття досліджуваного типу включає наступні етапи:

Етап № 1. Окислення металевих груп активними атомами кисню:



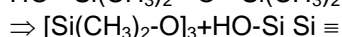
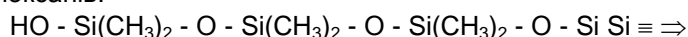
Хімічна взаємодія проходить з незначним збільшенням маси. Групи - OH, що утворилися на поверхні покриття, легко утворюють водневі зв'язки з молекулами води і в міру збільшення числа цих груп поверхня набуває гідрофільні властивості (різке падіння гідрофобних властивостей після короточасного впливу коронного розряду).

Етап № 2. Збільшення "структуризації" поверхні - утворення нових Si - O зв'язків ("зшивок"):



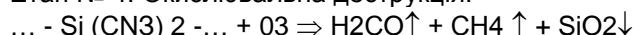
Така хімічна взаємодія проходить зі зменшенням маси. В результаті: ущільнюється поверхневий шар, утруднюється дифузія кисню у покритті. Зменшення числа груп -OH на поверхні покриття сприяє відновленню гідрофобних властивостей.

Етап № 3. Деструкція по кінцях силоксанових ланцюгів з утворенням низькомолекулярних силоксанів:



Хімічні реакції даного типу йдуть без зміни маси. У результаті "виходу" на поверхню покриття низькомолекулярних силоксанів йде відновлення гідрофобних властивостей (збільшення кута змочування поверхні в зоні впливу коронного розряду, а також поява райдужного відтінку на поверхні покриття.)

Етап № 4. Окислювальна деструкція:



Хімічне перетворення проходить з незначним збільшенням маси. В результаті таких процесів відбувається накопичення діоксиду кремнію на поверхні покриття (зменшення блиску і гладкості поверхні, а також поява темного нальоту).

Слід зазначити, що хімічна реакція етапу № 1 є "ініціатором" реакцій етапів № 2 і № 3. При тривалому впливі коронного розряду ці реакції (зі зменшенням і збільшенням маси) протікають одночасно, внаслідок чого механізм руйнування кремнієорганічного покриття має дуже складний характер.

Оскільки за результатами зовнішнього огляду на зразках не виявлено геометричного "зростання" області дії коронного розряду, можна зробити наступні припущення: 1) усі випробувані покриття (складів № 9 - №12) мають короностійкість, достатню для їх успішного застосування протягом не менше 5 років на ізоляції діючих високовольтних ліній та підстанцій;

2) тимчасова втрата гідрофобності на окремих ділянках поверхні внаслідок впливу корони не викличе істотного зниження вологорозрядних характеристик гідрофобізованого ізолятора в цілому.

Ефективність даного технічного рішення підтверджується результатами порівняльних випробувань на зразках та на реальних ізоляторах. Зразки випробовувалися в камері туману в умовах безперервного протікання поверхневих струмів витоку, характерних для експлуатації (4 мА - 5 мА), а ізолятори - в камері солоного туману при впливі робочої напруги і поверхневих часткових розрядів.

Як витікає з результатів випробувань зразків та ізоляторів, покриття "КОК + низькомолекулярна кремнієорганічна рідина" має помітно кращі експлуатаційні характеристики, ніж відоме покриття. Оптимальне вагове співвідношення між КОК і низькомолекулярною кремнієорганічною рідиною становить 1: (0,0125-0,025).

Пропонований склад може наноситися на поверхню ізоляції розпиленням (механізований спосіб), зануренням обробленого виробу до полімерного складу або щіткою. Для надання необхідної в'язкості складу при нанесенні механізованим способом за допомогою пристрою типу фарбопульта пропонується використовувати розчинник "Сольвент нафтовий". Після нанесення на поверхню розчинник випаровується, не здійснюючи вплив на електричні характеристики покриття.

Оптимальне вагове співвідношення між КОК і гідратом окису алюмінію, що забезпечує максимальне збільшення лугостійкості при збереженні діелектричних характеристик покриття відповідно нормам, прийнятим для кремнієорганічних гум (ТУ У 3.72-00216473-028-2001), становить 1: (0,05-0,15) від маси компаунда.

В розробленому способі затвердіння КОК здійснюється за допомогою каталізатора (твердника) метилтриацетоксисилану або К-10С під кімнатній температурі у присутності вологи повітря. Це обумовлено тим, що каталізатор К-10С (метилтриацетоксисилан) має кислу реакцію, тому що при зіткненні з вологою повітря він швидко гідролізується з утворенням оцтової кислоти. Вона ж у більших кількостях виділяється при затвердінні каучуку СКТН в результаті приєднання атомів водню гідроксильних груп каучуку до кислотних залишків каталізатора.

Вулканізація протікає тільки в присутності вологи повітря. При цьому спершу відбувається гідроліз ацетатних груп і потім конденсація молекул з допомогою зшиваючих агентів, які містять три функціональних групи, в результаті чого зростає молекулярна маса. Виділяється оцтова кислота, що має характерний запах, і яка потім випаровується з системи.

Агресивна концентрована оцтова кислота, як показали випробування, викликає корозійне пошкодження вуглецевої сталі. Виділення кислоти супроводжується також усадкою гідрофобізатора. Усадка гідрофобізатора та корозія сталі є головними причинами недостатньої адгезійної міцності з'єднання поверхні конструктивних елементів ізолятора з гідрофобізатором, що виявляється у відшаруванні гідрофобізатора від поверхні ізолятора і проникненні вологи до поверхні ізолятора та кордону розподілу "ізолятор-покриття".

Спроба застосування інших каталізаторів твердіння каучуку СКТН, що не утворюють оцтову кислоту, не дали позитивні результати. Так, застосування добре відомого каталізатора К-18 (тетраетоксисилану) істотно ускладнило технологію гідрофобізації, збільшило час затвердіння й не поліпшило якості ізоляторів.

Ускладнення технології полягало у тому, що гідрофобізатори з каталізатором К-18 є двокомпонентними і потребують змішування перед накладенням. Реакція вулканізації протікає дуже повільно, тому вона вимагає прискорення відповідними каталізаторами кислого або лужного характеру. Такими є солі металів або металлоорганічних з'єднань: Sn, Pb, Ti, Zn. В основному застосовується октоат олова $\text{Sn}(\text{OOC}\text{C}_7\text{H}_{15})_2$.

Реакція твердіння з каталізатором К-18 також супроводжується виділенням побічного продукту (в даному випадку спирту) та, як наслідок, усадкою герметика (гідрофобізатора). Крім цього, застосування гідрофобізатора з каталізатором К-18 вимагає попередньої ґрунтовки поверхні металів.

Наведений вище аналіз механізмів твердіння гідрофобізаторів показав, що герметизація ізоляторів повинна здійснюватися речовинами, затвердіння яких відбувається без усадки і без виділення побічних продуктів, тобто за допомогою К-10С (метилтриацетоксисилану).

Приготування і використання розробленої гідрофобної композиції реалізують таким чином.

Шукане ГП готують на основі силіконового низькомолекулярного каучуку, наповнювача і отверджувача. При цьому як силіконовий низькомолекулярний каучук використовують каучук марки СКТН, як наповнювач використовують як твердий наповнювач у вигляді гідрату окису алюмінію і сажі ацетиленової, так і рідкий наповнювач у вигляді низькомолекулярної кремнієорганічної рідини 119-215, а як отверджувач використовують метилтриацетоксисилан, а як розчинник - органічний розчинник марки "сольвент нафтовий".

Приготування розчину ГП потрібної консистенції здійснюють наступним чином. В КОК перед змішуванням з низькомолекулярною кремнієорганічною рідиною 119-215 додатково вводять твердий наповнювач у вигляді сажі ацетиленової. Далі в ємність для змішування наливають розчинник, після чого додають наповнювач у вигляді гідрату окису алюмінію, і отриманий розчин перемішують до утворення однорідної суміші.

При цьому вагове співвідношення між КОК і розчинником вибирають в залежності від температури навколишнього середовища. При цьому шукане вагове співвідношення на 100,0 мас.ч. каучуку становить (0,85-1,0) мас.ч. при температурі навколишнього середовища до 25 °С і (1,05-1,4) мас.ч. при температурі навколишнього середовища понад 25 °С. У той же час нанесення ГП здійснюють при температурі навколишнього повітря не нижче мінус 10 °С і відсутності атмосферних опадів, а також роси.

У приготовлену однорідну суміш додають КОК, розбавлений кремнієорганічною рідиною, і що містить твердий наповнювач у вигляді сажі ацетиленової, після чого отриману рідку композицію ретельно перемішують до утворення шуканої однорідної суміші. При цьому ГП містить на 100,0 мас.ч. каучуку гідрат окису алюмінію в кількості 5,0-15,0 мас.ч., сажу ацетиленову у кількості, 0,5-2,5 мас.ч., низькомолекулярну кремнієорганічну рідину 119-215 у кількості 1,25-2,5 мас.ч., метилтриацетоксисилан в кількості 2,5-6,5 мас.ч.

Після цього проводять очищення гідрофобізованої поверхні від існуючих забруднень і наносять шар (або декілька шарів) приготовленої гідрофобної композиції. Приблизно через 30 хвилин після нанесення гідрофобне покриття вулканізується і гідрофобізована електроізоляційна конструкція може експлуатуватися.

Таким чином, перевагою розробленої КОК у порівнянні з аналогами і прототипом є підвищення надійності та збільшення терміну служби наносимого завулканізованого ГП, оптимізація його складу, що приводить також до підвищення вологостійких напруг високовольтної ізоляції протягом всього тривалого строку її експлуатації.

Так, наприклад, результати проведених випробувань електроізоляційних конструкцій, отриманих за допомогою заявлюваного технічного рішення, на допустиму робочу напругу і напруженість електричного поля підтверджують зниження вірогідності перекриття гірлянд ізоляторів в результаті забруднення щонайменше на 15-20 %.

Всі випробувані гідрофобізовані ізолятори витримали випробування на трекінгоерозійну стійкість (при тривалості випробувань не менше 500 годин) і можуть експлуатуватися в районах з високим рівнем забруднення атмосфери до 4-ї СЗА включно, величиною відносною вологості атмосфери в межах 20-100 %, величині максимально допустимої робочої напруги, що подається на електроізоляційну конструкцію, в межах 6-750 кВ. Крім того, амплітуди основних струмів витоку через гідрофобізовані ізолятори були в 1,5-2 рази менше, ніж через ізолятори без покриття. У реальних умовах експлуатації ця величина буде ще більше, тому що поверхня кремнієорганічних полімерних покриттів забруднюється значно менше.

Одержуване ГП зазначеного складу в вулканізованому стані має поліпшені експлуатаційні властивості у порівнянні з відомими покриттями (див. табл.4).

Таблиця 4

Діелектричні характеристики покриттів, отриманих на основі розробленої композиції на основі однокомпонентної КОК холодного твердіння

Склад	питомий об'ємний опір ρ_v , не менше	питомий поверхневий опір ρ_{vs} , не менше	тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$, не більше	відносна діелектрична проникність, ϵ , не менше
згідно формули	$4,82 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{15}$	0,008	3,11

Оптимізація складу і співвідношення компонентів композиції, в свою чергу, дозволяє зменшити втрати витратних матеріалів при гідрофобізації поверхні електроізоляційних конструкцій.

Ефективність застосування розробленої композиції при її використанні в технології нанесення ГП механізованим способом підтверджується більш ніж 15-ти річним позитивним досвідом його застосування на підстанціях, розташованих в зонах з інтенсивними промисловими забрудненнями.

- 5 У той же час найбільш оптимальний склад ГП, а також покращені умови очищення і "самоочищення" одержуваної гідрофобізованої поверхні високовольтної ізоляції дозволяють при проведенні профілактичних заходів виключити роботи по зняттю "старого" шару ГП перед нанесенням "нового" і забезпечують ефективну експлуатацію покриття без проведення додаткових профілактичних заходів протягом не менше 10 років. Отримані результати
- 10 проведених досліджень можуть також використовуватися при виготовленні зовнішньої полімерної ізоляції іншого високовольтного електротехнічного обладнання: обмежувачів перенапруг, опорних і прохідних ізоляторів, трансформаторів струму і напруги.

Джерела інформації:

1. Ким Ен Дар, П.Е.Пономарев. Опыт эксплуатации кремнийорганического покрытия
- 15 холодного отверждения на подстанциях энергосистем Украины//Электрические сети и системы.-2006. - №3. - С. 32-35.
2. Ravi S.G. RTV Silicone Rubber Coatings for Ceramic Insulators: Present Knowledge and Future Requirements // 2001 World Insulator Congress, Shanghai, China, November 18-21-Shanghai.-2001. - P. 361-368.
- 20 3. Способ повышения влагоразрядного напряжения высоковольтной изоляции. Патент UAN№77628. МПК (2006) H01B17/50 (2006.01) H01B 19/00, опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 25 1. Кремнієорганічна електроізоляційна гідрофобна композиція для високовольтних ізоляторів на основі одно- або двопакувального кремнієорганічного компаунда холодного твердіння, рідкого або пастоподібного в початковому стані, що містить силіконовий низькомолекулярний каучук, твердий наповнювач у вигляді гідрату окису алюмінію, рідкий наповнювач у вигляді
- 30 низькомолекулярної кремнієорганічної рідини, отверджувач або каталізатор, а також органічний розчинник у вигляді розчинника марки "сольвент нафтовий", яка **відрізняється** тим, що як силіконовий низькомолекулярний каучук композиція містить каучук марки СКТН, як низькомолекулярну кремнієорганічну рідину композиція містить кремнієорганічну рідину марки 119-215, як твердий наповнювач композиція додатково містить сажу ацетиленову, як отверджувач композиція містить метилтриацетоксисилан, при цьому на 100,0 мас.ч. каучуку композиція містить низькомолекулярну кремнієорганічну рідину в кількості (1,25-2,5) мас.ч.,
- 35 гідрат окису алюмінію в кількості (5-15,0) мас.ч., сажу ацетиленову у кількості (0,5-2, 5) мас.ч., а також твердник у кількості (2,5-6,5) мас.ч.
2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вагове співвідношення між компаундом і органічним розчинником в композиції на 100,0 мас.ч. каучуку варіюється в залежності від
- 40 температури навколишнього середовища і становить (0,85-1,0) мас.ч. при температурі навколишнього середовища до 25 °С, а також (1,05-1,4) мас.ч. при температурі навколишнього середовища понад 25 °С.
3. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що завулканізоване покриття на її основі характеризується наступними електроізоляційними властивостями:
- 45 питомий об'ємний опір ρ_v , не менше 3×10^{14} Ом·см,
 питомий поверхневий опір ρ_s , не менше $1,0 \times 10^{15}$ Ом,
 тангенс кута діелектричних втрат $\tan \delta$, не більше 0,008,
 а також можливість експлуатації при робочих напругах 6-750 кВ.

Комп'ютерна верстка І. Сковцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601