РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 282 263** (13) **C2**

(51) МПК
H01C 7/108 (2006.01)
H01C 7/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2002117582/04, 01.07.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.07.2002

(30) Конвенционный приоритет:
02.07.2001 EP 01810645.0

(43) Дата публикации заявки: **20.01.2004**

(45) Опубликовано: **20.08.2006 Бюл. № 23**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 9956290 A1, 04.11.1999. WO 9425966 A1, 10.11.1994. CH 664231 A, 15.02.1988. DE 2363172 A, 19.06.1975. RU 97100155 A, 20.01.1999. RU 2152099 C1, 27.06.2000. SU 1302338 A1, 07.04.1987.**

Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", пат.пов. А.П.Агурееву

(72) Автор(ы):
ГРОЙТЕР Феликс (CH),
ДИРИКС Иво (CH),
КЛУГЕ-ВАЙС Петра (CH),
ШМИДТ Вальтер (CH),
КЕССЛЕР Рето (CH)

(73) Патентообладатель(и):
АББ ШВАЙЦ АГ (CH)

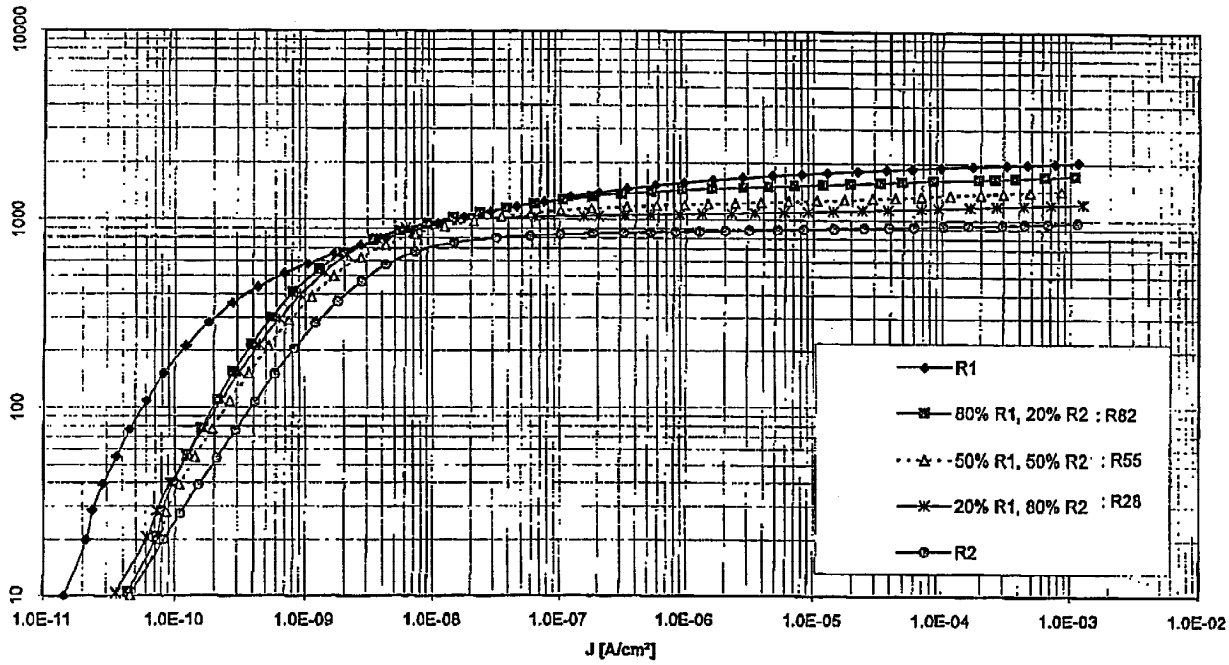
(54) ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПАУНД С НЕЛИНЕЙНЫМИ ВОЛЬТАМПЕРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерному компаунду, содержащему полимерную матрицу и наполнитель, введенный в указанную матрицу. Наполнитель включает два компонента с отличающимися друг от друга нелинейными вольтамперными характеристиками. В результате выбора подходящих количеств таких компонентов наполнителя может быть сформирован полимерный компаунд с заданной вольтамперной характеристикой, отличающейся от двух указанных характеристик. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил.

RU 2282263 C2

RU 2282263 C2



Фиг.1

RU 2282263 C2

RU 2282263 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 282 263** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
H01C 7/108 (2006.01)
H01C 7/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2002117582/04, 01.07.2002**

(24) Effective date for property rights: **01.07.2002**

(30) Priority:
02.07.2001 EP 01810645.0

(43) Application published: **20.01.2004**

(45) Date of publication: **20.08.2006 Bull. 23**

Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent", pat.pov. A.P.Agureevu

(72) Inventor(s):
GROJTER Feliks (CH),
DIRIKS Ivo (CH),
KLUGE-VAJS Petra (CH),
ShMIDT Val'ter (CH),
KESSLER Reto (CH)

(73) Proprietor(s):
ABB ShVAJTs AG (CH)

(54) POLYMER COMPOUND WITH NONLINEAR VOLT-AMPERE CHARACTERISTICS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

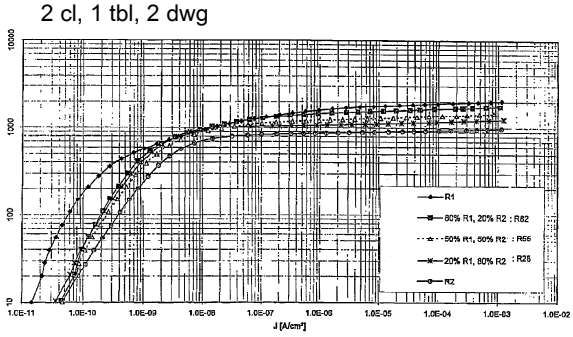
(57) Abstract:

FIELD: polymer compound, containing a polymer matrix, and filler, injected into said matrix.

SUBSTANCE: filler has two components with nonlinear volt-ampere characteristics, different from each other. As a result of selection of appropriate amounts of such components of filler, polymer compound can be generated having given volt-ampere characteristic, which is different from both aforementioned characteristics.

EFFECT: increased efficiency.

2 cl, 1 tbl, 2 dwg



Фиг.1

RU 2282263 C2

RU 2282263 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерному компаунду и способу его получения. Заявленный полимерный компаунд содержит полимерную матрицу, в которую в качестве наполнителя введены такие электропроводные частицы, как электропроводная сажа, и/или металлический порошок, и/или такие частицы полупроводников, как SiC или ZnO. Указанный полимерный компаунд обладает нелинейными вольтамперными характеристиками, которые зависят от количества наполнителя и его дисперсности. Удельное сопротивление, определяемое вольтамперными характеристиками и другими электрическими свойствами, обычно может зависеть от силы электрического поля, приложенного к полимерному материалу, причем такая зависимость определяется только содержанием наполнителя и степенью его дисперсности.

Заявленный полимерный компаунд может с успехом использоваться в качестве основного материала для вольт-ограничительных резисторов (варисторов) или в качестве материала, регулирующего возбуждение в промышленных энергетических установках и аппаратах, в особенности в кабельных муфтах или в местах изоляции кабельного компаунда.

Уровень техники

Аналоги заявленного полимерного компаунда и способы его получения описаны в статье R.Strümpler и др. "Smart varistor composites" Proc. Of the 8th CIMTEC Ceramic Congress, June 1994 и в EP 875087 B1 и в WO 99/56290 A1. В рассматриваемом полимерном компаунде в качестве наполнителя предусматриваются легированные или спеченные частицы оксида цинка.

Типичные присадки представляют собой металлы, в том виде, как они применяются в производстве металлоксидных варисторов и обычно они включают Bi, Cr, Co, Mn и Sb. Легированный порошок ZnO спекают при 800-1300°C. Желательные электрические свойства наполнителя обеспечиваются применением соответствующей температуры и времени спекания. После спекания каждая частица обладает удельной электропроводностью, которая меняется как нелинейная функция приложенного электрического поля. В результате этого каждая частица действует как небольшой варистор. Нелинейные характеристики наполнителя могут регулироваться в определенных пределах в результате использования подходящих условий спекания. Поэтому нелинейные электрические свойства полимерного компаунда могут регулироваться в ходе получения такого компаунда не только путем изменения содержания и дисперсности наполнителя, но также и подбором соответствующих условий спекания.

Сущность изобретения

Цель настоящего изобретения состоит в разработке полимерного компаунда с нелинейной вольтамперной характеристикой, нелинейные электрические свойства которого могут регулироваться простым способом в ходе процесса получения, кроме этого, изобретение предусматривает способ получения такого полимерного компаунда, благодаря которому полимерные компаунды, обладающие вышеуказанными нелинейными электрическими свойствами, могут быть получены экономически эффективным методом.

В случае полимерного компаунда настоящего изобретения наполнитель содержит, по крайней мере, два компонента, нелинейные вольтамперные характеристики которых отличаются друг от друга. В результате подбора соответствующих количеств таких компонентов наполнителя может быть создан полимерный компаунд с нелинейными вольтамперными характеристиками, отличными от двух указанных характеристик. Поэтому полимерный компаунд согласно настоящему изобретению отличается тем, что, несмотря на точно установленные нелинейные электрические свойства, он может быть получен с минимумом расходов. Небольшой базовый набор компонентов наполнителя, каждый из которых обладает определенными нелинейными вольтамперными характеристиками, может быть использован для получения полимерных компаундов с желательными вольтамперными характеристиками.

В результате объединения двух таких компонентов наполнителя полимерный компаунд

не только наделяется заданными электрическими свойствами, но также может быть оказано заметное влияние на его теплопроводность. При использовании полимерных компаундов в качестве материала, регулирующего возбуждение, например, в кабельных источниках энергии, это обстоятельство особенно важно, поскольку кабельные источники энергии сильно нагреваются вследствие диэлектрических потерь в полимерном компаунде и из-за электрических потерь в металлическом проводнике. Обычно низкая теплопроводность полимера компенсируется надлежащим выбором компонентов наполнителя, которые, помимо хороших электрических характеристик, также обеспечивают полимерный компаунд с хорошей теплопроводностью.

В тех областях применения полимерного компаунда, в которых, как в случае разрядников для защиты от перенапряжения или материалов, регулирующих электрическое поле, нелинейные электрические характеристики имеют первостепенное значение, и особенно предпочтительно, если два указанных компонента наполнителя формируются в каждом случае с помощью легированного, спекшегося оксида металла с частицами, содержащими межзеренные границы, и отличаются друг от друга различной стехиометрией присадок и/или наличием различных структур межзеренных границ, имеют различный размер зерен и их образование вызвано различными условиями спекания. В качестве оксида металла обычно используют оксид цинка, однако с успехом могут применяться диоксид олова или диоксид титана. Вольтамперные характеристики, отличающиеся друг от друга, могут обеспечиваться различными массовыми пропорциями присадок, т.е. различными составами двух компонентов наполнителя или различными условиями в ходе спекания компонентов наполнителя. Условия спекания, главным образом, включают температуру спекания, время спекания, состав газа атмосферы спекания, а также скорости нагревания и охлаждения. В общем случае, при заданном значении силы электрического поля электропроводность порошкообразного оксида цинка, легированного рядом металлов, может увеличиваться в результате повышения температуры спекания.

Для изменения вольтамперных характеристик полимерный компаунд может содержать электропроводный материал или полупроводник, например проводящую сажу или металлический порошок. Такой материал, в частности, обеспечивает лучшее контактирование индивидуальных частиц компонентов наполнителя, имеющих нелинейные электрические свойства. В результате этого значительно увеличивается степень поглощения энергии полимерным компаундом. Разрядник для защиты от перенапряжения, содержащий полимерный компаунд согласно изобретению, после этого помечают высоким переходным напряжением. Для достижения соответствующего эффекта количество дополнительного компонента должно составлять 0,01-15 % об. полимерного компаунда.

Для решения задачи, связанной с регулированием возбуждения, особенно выгодно, если дополнительный компонент содержит частицы с большим отношением длины к диаметру, как это имеет место в особых нанотрубках. Если полимерная матрица выровнена в предпочтительном направлении в ходе получения полимерного компаунда, например, при литье под давлением, рассматриваемые частицы могут быть ориентированы в предпочтительном направлении из-за большого отношения длина:диаметр и в результате этого может быть легко получен полимерный компаунд с анизотропными электрическими свойствами. Такой материал может с успехом использоваться для решения задач, связанных с регулированием возбуждения в кабельных муфтах или кабельных компаундах.

Если легированный оксид металла, например легированный оксид цинка, используют в качестве наполнителя, полимерный компаунд будет обладать высокой относительной диэлектрической проницаемостью. После этого полимерный компаунд согласно изобретению приобретает способность регулировать электрическое поле. Такой контроль возбуждения может предусматривать, например, гомогенизацию распределения электрических полей в энергетических установках или аппаратах в ходе нормальной работы. Контролирующая возбуждение функция полимерного компаунда согласно настоящему изобретению может быть улучшена с помощью наполнителя, содержащего

дополнительный компонент из материала с высокой диэлектрической проницаемостью. Такими дополнительными компонентами могут служить, например, $BaTiO_3$ или TiO_2.

Полимерная матрица обычно содержит один полимер или смесь полимеров. В результате могут быть дополнительно улучшены диэлектрические свойства полимерного компаунда, если один полимер или, по крайней мере, один из полимеров смеси содержит полярные группы и/или представляет собой электропроводный полимер. Типичным полимером с полярными группами может служить, например, полиамид. Количество полимера, содержащего полярные группы, и/или электропроводного полимера предпочтительно составляет 0,01-50% об. от объема полимерной матрицы.

Полимерный компаунд может дополнительно включать присадку, которая содержит, по крайней мере, один стабилизатор, один антипирен и/или один модификатор. Количество такой присадки может составлять 0,01-5% об. от объема полимерного компаунда.

В том случае, если полимерный компаунд содержит гидроксид алюминия и/или гидроксид магния, выполняющие функции антипиренов, может быть получен экономичным способом огнеупорный полимерный компаунд. По соображениям, связанным с огнестойкостью, во многих случаях полимерная матрица не должна иметь значение LOI (коэффициент ограничения по кислороду) ниже предписанного значения (чем ниже значение LOI, тем легче может возгораться полимерный компаунд), причем величина LOI может быть повышена чрезвычайно экономичным образом за счет использования недорогих доступных гидроксидов.

Полимерный компаунд приобретает хорошую механическую прочность, если дополнительно предусмотрено использование сшивающего агента, увеличивающего адгезию между полимером и наполнителем. Количество такого сшивающего агента должно составлять 0,01-5% от объема полимерного компаунда. Сшивающий агент, предпочтительно в виде силана, прочно соединяет полимерную матрицу с наполнителем. Вследствие этого удается полностью избежать крекинга полимерного компаунда из-за неполной адгезии полимерной матрицы к наполнителю, сопровождающегося разрушением материала. В то же время сшивающий агент в значительной степени улучшает электрические свойства полимерного компаунда согласно настоящему изобретению. Главным образом, это связано с исключением возможности образования мелких пустот в полимерном компаунде в результате улучшенной адгезии, что приводит к значительному снижению опасности нежелательного частичного разряда, возникающего под действием сильного электрического поля. Рассмотренный эффект особенно полезен в случае полимерного компаунда на основе эластомерного полимера, который применяют, например, в качестве элемента, регулирующего возбуждение в кабельных компаундах или кабельных муфтах, поскольку компаунд может подвергаться значительным деформациям без нежелательного образования полостей или протекания крекинга.

В способе согласно настоящему изобретению, предназначенном для получения полимерного компаунда, наполнитель представляет собой смесь, по крайней мере, двух компонентов из основного набора, обладающих нелинейными вольтамперными характеристиками, отличающимися друг от друга. В рассматриваемом случае отношение концентраций компонентов смеси выбирают таким образом, чтобы полимерный компаунд имел желаемые характеристики. После этого полимерный компаунд может быть получен легким и экономичным способом без широких предварительных исследований. Для еще большего облегчения производства рекомендуется выбирать отношение концентраций компонентов смеси из заранее установленного ряда характеристик полимерных компаундов, два из которых в каждом случае содержат, по меньшей мере, одну характеристику, по крайней мере, двух компонентов наполнителя и, по крайней мере, еще один предусматривает смешивание в заданном соотношении, по крайней мере, двух компонентов наполнителя.

Краткое описание чертежей

Примеры воплощений настоящего изобретения поясняются чертежами. Все представленные чертежи изображают DC вольтамперные характеристики полимерных

компаундов известного уровня техники и настоящего изобретения (серия характерных кривых).

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Пользуясь известными методиками, описанными, например, в ссылках, указанных выше, готовили варисторные порошки R1, R2, S1 и S2. Указанные порошки в качестве основного компонента (более 90 мольных процентов) содержали спеченный оксид цинка, который легировали присадками, преимущественно, Sb, Bi, Co, Mn и Cr (общее содержание присадок менее 10% мол.). Варисторный порошок R1 содержит меньшее количество висмута, чем варисторный порошок R2. Порошки R1 и R2 готовили в одинаковых условиях спекания, проводя процесс примерно при 1100◦C в керамической трубке вращающейся печи. Порошки S1 и S2 имели одинаковый состав, но готовились при различных условиях спекания. Порошок S1 готовили непрерывным спеканием во вращающейся печи при температуре примерно 1070◦C; порошок S2 готовили в печи периодического действия при максимальной температуре спекания примерно 1200◦C и при времени пребывания загрузки в печи примерно 18 часов. В результате просеивания, которому может предшествовать измельчение, размер частиц порошка ограничивали значениями в интервале 32-125 мкм.

Варисторные порошки использовали для приготовления смесей, составы которых представлены в следующей таблице:

Наполнитель	Количество компонентов наполнителя в % вес			
	R1	R2	S1	S2
R1	100	-	-	-
R82	80	20	-	-
R55	50	50	-	-
R28	20	80	-	-
R2	-	100	-	-
S1	-	-	100	-
S73	-	-	70	30
S37	-	-	30	70
32	-	-	-	100

Форму, изготовленную из пластика, в виде электроизолированной трубки с внутренним диаметром 1-2 сантиметра заполняли наполнителем на высоту 2-5 мм. В качестве основы для сравнения вводили аналогичное количество наполнителя, например 50% от объема приготовленного компаунда. Наполнитель пропитывали маслом, например силиконовым маслом или сложноэфирным маслом, в вакууме и в результате получали образцы, сравнимые с полимерным компаундом. Полученные образцы электрически соединяли с электродами, вверху и внизу вертикально расположенной трубки и полученную систему герметизировали от попадания жидкости.

Масло использовали в качестве матричного материала, поскольку оно дает возможность получения образцов особенно легким способом. Однако вместо масла можно использовать термореактивный полимер (реактопласт), эластомер, термопластик, сополимер, термопластичный эластомер или гель, либо смесь, по крайней мере, из двух перечисленных веществ.

Различные источники DC напряжения применяли в комбинации с двумя указанными электродами. При изменении уровня приложенного DC напряжения возникало электрическое поле E [V/мм], воздействующее на рассматриваемый образец, при этом измеряли ток, проходящий через образец. DC вольтамперные характеристики, представленные на фиг.1 и 2, получали при плотности тока J [A/см^2], определенной выше.

Как можно видеть из фиг.1, наполнители R82, R55 и R28, полученные смешиванием двух компонентов наполнителя R1 и R2 с различным стехиометрическим составом, приводили к образцам с DC вольтамперными характеристиками, принадлежащими к серии характеристик, ограниченных характеристиками образцов, наполненных R1 и R2. В результате изменения соотношения концентрации компонентов смеси из двух наполнителей могут быть легко получены образцы с характеристиками, лежащими между

граничными значениями.

Как можно видеть из фиг.2, использование наполнителей S73 и S37, сформированных путем смешивания двух компонентов S1 и S2, полученных при различных условиях спекания, обеспечивает получение образцов с DC вольтамперными характеристиками, принадлежащими к серии характеристик, ограниченных двумя характеристиками образцов, наполненных S1 и S2. В результате изменения соотношения концентрации компонентов смеси из двух наполнителей, могут быть легко получены образцы с характеристиками, лежащими между двумя граничными значениями.

Таким образом, если необходимо получить полимерный компаунд с заданными характеристиками, соотношение концентраций компонентов смеси может быть определено из серии характеристик, установленных соответствующим образом для полимерных компаундов. В результате смешивания компонентов наполнителя в соответствии с определенным соотношением концентраций получают наполнитель и желаемый полимерный компаунд получают смешиванием наполнителя с полимером, например с силиконом.

Сказанное выше применимо к полимерным компаундам с наполнителями, которые получены смешиванием компонентов R1 или R2, а также S1 или S2, либо путем смешивания трех или четырех указанных компонентов наполнителя.

Компоненты наполнителя необязательно формируют на основе порошкообразного ZnO. Они могут также содержать различные порошкообразные материалы с нелинейными вольтамперными характеристиками, например легированный карбид кремния, диоксид олова или диоксид титана.

В результате соответствующего добавления электропроводного материала или материала полупроводника, например Si, электропроводность полимерного компаунда в области электрических полей малой напряженности может быть увеличена на несколько порядков и, следовательно, может быть получен полимер с равномерной DC вольтамперной характеристикой.

Примерами материалов, которые могут быть использованы для того, чтобы получить заявленный полимерный компаунд являются:

(a) полимерные матриксы:

- реактопласт, в частности эпоксидная смола типа бифенол A или полиэфирная смола;
- эластомер, в частности силикон - полимеризованный полисилоксан, подобный полиорганосилоксану, или перполимер на основе этилена или пропилена (EPDM);
- силиконовое масло, подобное полидиметилсилоксану или полиметилфенилсилоксану;
- термопласт, подобный полиэтилену (PE), полипропилену (PA) или полиметилметакрилату (PMMA);
- гель, более или менее похожий на полимеризованную силиконовую смолу, в частности смолу на основе полиограносиланов;

b) электропроводники - это, в частности, полупроводниковые материалы: порошки меди, серебра, никеля, их оксидов, например, ZnO, карбиды, SiC, или бориды, TiO_2;

c) примерами добавок с относительно высокой диэлектрической проницаемостью являются: $BaTiO_3$, TiO_2;

d) примерами стабилизаторов являются, в частности, эфиры или гликоли, в частности, ароматических или алифатических карбоновых кислот;

e) огнеупорные материалы: гидроксиды алюминия или магния, химические соединения на основе брома или йода;

f) модификаторы: спирт, вода;

g) сшивающие агенты: силаны, являющиеся мономерными элементами полимерных полисилоксанов, например полимерных полиорганосилоксанов.

Формула изобретения

1. Полимерный компаунд с нелинейной вольтамперной характеристикой, содержащий полимерную матрицу и наполнитель с нелинейной вольтамперной характеристикой,

введенный в матрицу, характеризующийся тем, что наполнитель содержит, по крайней мере, два компонента с нелинейными вольтамперными характеристиками, отличающимися друг от друга.

2. Полимерный компаунд по п.1, характеризующийся тем, что два указанных компонента наполнителя в каждом случае формируются из частиц, содержащих легированный, спекшийся оксид металла с межзеренными границами, и отличаются друг от друга различной стехиометрией легирующих присадок и/или различными структурами межзеренных границ вследствие различных условий спекания.

3. Полимерный компаунд по п.1 или 2, характеризующийся тем, что дополнительно содержит электропроводящий материал или полупроводник.

4. Полимерный компаунд по п.3, характеризующийся тем, что электропроводящий материал или полупроводник содержит частицы с большим соотношением длина-диаметр, как это имеет место в особых нанотрубках.

5. Полимерный компаунд по любому из пп.1-4, характеризующийся тем, что наполнитель имеет дополнительный компонент, включающий материал с высокой диэлектрической проницаемостью.

6. Полимерный компаунд по любому из пп.1-5, характеризующийся тем, что дополнительно включает присадку, которая содержит, по крайней мере, один стабилизатор, один антипирен и/или один модификатор.

7. Полимерный компаунд по п.6, характеризующийся тем, что количество присадки составляет 0,01-5% от объема полимерного компаунда.

8. Полимерный компаунд по любому из пп.1-7, характеризующийся тем, что дополнительно содержит в качестве антипирена гидроксид алюминия и/или гидроксид магния.

9. Полимерный компаунд по любому из пп.1-8, характеризующийся тем, что дополнительно содержит сшивающий агент, повышающий адгезию между полимером и наполнителем.

10. Полимерный компаунд по п.9, характеризующийся тем, что количество сшивающего агента составляет 0,01-5% от объема полимерного компаунда.

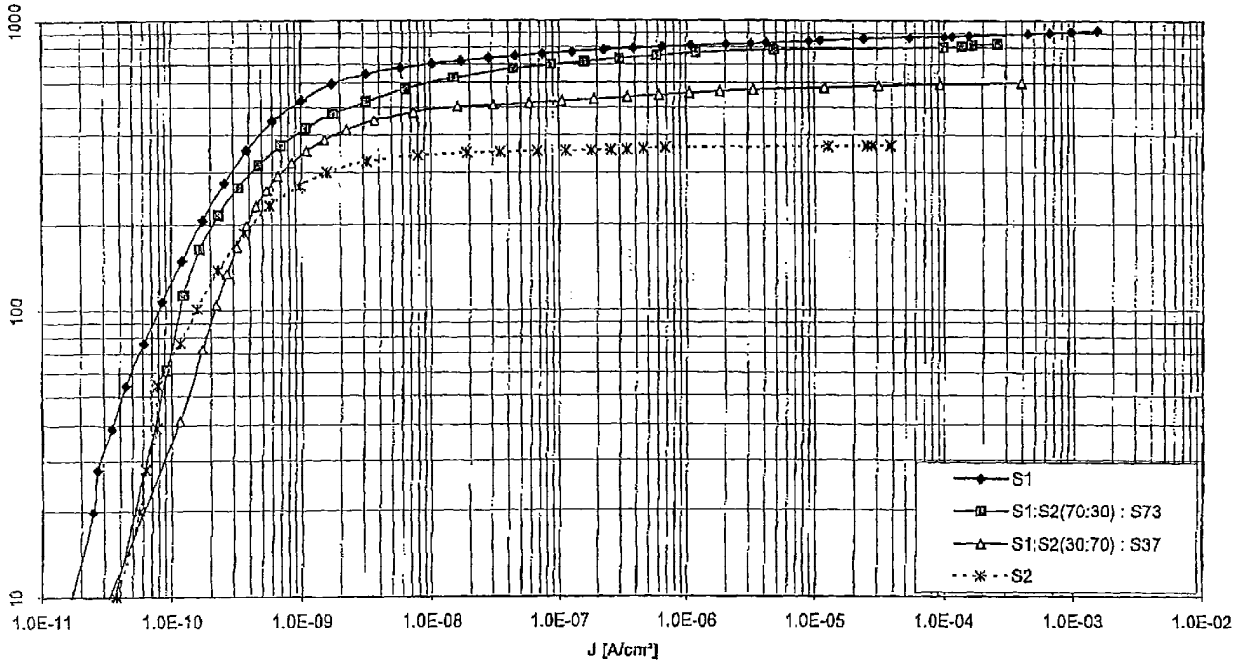
11. Полимерный компаунд по любому из пп.1-10, характеризующийся тем, что полимерная матрица содержит один полимер или смесь полимеров.

12. Полимерный компаунд по п.11, характеризующийся тем, что единственный полимер или, по крайней мере, один из полимеров смеси, содержит полярные группы и/или является по существу электропроводящим полимером.

13. Полимерный компаунд по п.12, характеризующийся тем, что количество полимера, содержащего полярные группы и/или по существу электропроводящий полимер, составляет 0,01-50% от объема полимерной матрицы.

14. Способ получения полимерного компаунда с заданной нелинейной вольтамперной характеристикой путем смешивания полимера и наполнителя с нелинейной вольтамперной характеристикой, в котором наполнитель получают смешиванием, по крайней мере, двух компонентов из базисного набора наполнителей с различными вольтамперными характеристиками, причем соотношение количеств компонентов смеси выбирают таким образом, что получают полимерный компаунд с заданной характеристикой.

15. Способ по п.14, в котором соотношение количеств компонентов смеси выбирают из заданного набора характеристик, по крайней мере, трех полимерных компаундов, два из которых в каждом случае содержат не больше одного из, по крайней мере, двух компонентов наполнителей, а третий компаунд содержит, по крайней мере, два компонента наполнителя, смешанных в заданном соотношении.


1000
100
10
1.0E-11
1.0E-10
1.0E-09
1.0E-08
1.0E-07
1.0E-06
1.0E-05
1.0E-04
1.0E-03
1.0E-02
J [A/cm²]
S1
S1:S2(70:30) : S73
S1:S2(30:70) : S37
S2

Фиг.2