



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225 520

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 02 08 82

(21) PV 5765 - 82

(51) Int. Cl. H 01 B 3/18

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 01 12 84

(75)

Autor vynálezu

ŠIMUNKOVÁ DAGMAR ing. CSc.,
LANGFELDER JÁN ing. CSc.,
GÁL EGON ing., CSc.,
GRIAC JURAJ RNDr. CSc.,
MARČEK OTTO ing., BRATISLAVA

(54)

Vysokonapäťový kábel s izoláciou zo zosieteného polyetylénu so zvýšenou odolnosťou proti tvorbe vodných stromčekov

Vynález sa týka kábelárskych produktov, najmä silnopráúdových vysokonapätových káblov, ktorých izolácia je vytvorená z chemicky zosieteného polyetylénu. Účelom riešenia je získanie kábelárskych výrobkov, kde izolant z chemicky zosieteného polyetylénu vykazuje v prevádzkových podmienkach pri elektrickom namáhaní výrazne zvýšenú a dlhodobú odolnosť proti tvorbe vodných stromčekov, pričom dosiahnutie takejto úpravy nie je spojené s negatívnymi technickými a ekonomickými dôsledkami.

Pri používaní silnopráúdových káblov izolovaných zosieteným polyetylénom možno pozorovať, že už aj po pomerne krátkom čase elektrického namáhania a relatívne pri nízkom gradiente elektrického poľa, často dochádza k elektrickému prierazu izolácie, čím sa v značnej miere znižuje ich spoľahlivosť a životnosť. Analýzou príčin tohto javu sa zistilo, že prieraz spôsobujú defekty v polyetylénovej izolácii, tzv. vodné stromčeky, ktoré sa v polyméri vytvárajú za podmienok elektrického namáhania a súčasnej prítomnosti vody. Táto voda vniká do izolácie buď technológiou výroby, t.j. pri zosieťovaní v pare a chladení vodou, alebo preniknutím vody z prostredia, v ktorom sú káble pri ich prevádzke uložené. Podstatnejšie obmedzenie takéhoto vnikania vody je veľmi nákladné a technicky obťažné.

Pre zlepšenie uvedeného stavu už pri výrobe príslušných kábelárskych produktov je známe predovšetkým používanie niektorých stabilizačných prísad, ktorých úlohou má byť zamedzenie prenikania vody do polyetylénu, napríklad chemickým viazaním vody alebo znížením zmačavosti polyméru. Všeobecným nedostatkom týchto riešení je však okolnosť, že aplikované prísady, napríklad tetrametoxysilán, fenyltrimetoxysilán, $MgCl_2$, 1-oktanol, resp. i ostatné podobné látky, v polyetyléne sú rozpustné len obmedzene, po určitom čase migrujú na povrch izolácie, resp. difundujú do polovodivých vrstiev, čím sa ich ochranný účinok podstatne zníži, alebo i celkom anuluje. Okrem toho sa u týchto i ďalších typov prejavujú aj sekundárne negatívne účinky, ovplyvňujúce vlastnú výrobu a niekto-

ré vlastnosti konečných produktov. - V prípade použitia trojkomponentného stabilizačného systému reprezentovaného zlúčeninami fero-cénového typu, - substituovaným chinolínom a siloxánovým oligomérom, dochádza síce k dlhodobejšiemu, nie však trvalému a dostatočnému zachovaniu požadovaných vlastností. Využitie tohto systému u chemicky zosieťovaného polyetylénu predstavuje však technicky relatívne náročný a ekonomicky nákladný proces. Do polyetylénu je totiž v danom prípade potrebné vedľa peroxidu a antioxidantu integrovať tri ďalšie zložky, pričom v dôsledku reaktívnosti týchto zložiek s peroxidom je nutné podstatne zvýšiť aj množstvo peroxidu potrebného na sieťovanie polyetylénu.

Nevýhody doterajšieho stavu sa podľa vynálezu odstraňujú riešením, ktorého podstata je charakterizovaná tým, že izolácia kábla je z rozvetveného polyetylénu s indexom toku taveniny 0,2 až 20 g/10 min., ktorý obsahuje v pomere k 100 hmotnostným dielom tohto základného polyméru ako integrované zmesné zložky podiely 0,2 až 5 hmotnostných dielov dialkylperoxidu vo funkcii sieťovacieho činidla, a ako zložku vo funkcii inhibítora tvorby vodných stromčekov obsahuje podiel 0,2 až 5 hmotnostných dielov 1 až 4 alylovými skupinami v molekule charakterizovanej nízkomolekulovej látky typu alylesterov alifatických a anorganických kyselín, alyléterov alifatických a anorganických kyselín, alebo alylových derivátov aromatických uhľovodíkov, trialylykyanurát alebo trialylizokyanurát.

Pri riešení podľa vynálezu dosahuje sa v procese sieťovania zabudovanie účinných prísad do polyetylénu prostredníctvom chemických väzieb. Tým sa zabráni migrácii týchto látok a docieli sa ich trvalý stabilizačný účinok bez toho, že by sa znížil účinok prítomného peroxidu. V danej súvislosti sú pritom vhodnou doplňujúcou zložkou aj prípadné podiely anorganických práškov typu SiO_2 , aluminosilikátov alebo karbonátov v množstve 5 až 50 hmotnostných percent v pomere k použitému množstvu účinnej látky.

Pri uplatnení daného riešenia sa postupuje tak, že buď v procese predradenej prípravy zmesi, alebo až v priebehu vytlačania polyméru stabilizačná prísada sa zhomogenizuje s taveninou polyetylénu pri teplote 110 až 200 °C. Získaný materiál sa obvyklým spôsobom aplikuje vytláčaním a v rozmedzí teplôt 110 až 200 °C sa potom na príslušných profiloch vytvárajú z neho izolačné vrstvy, u ktorých

v nadväzujúcom priebehu sieťovania pri teplotách 200 až 400 °C následne dochádza k chemickému naviazaniu integrovaných stabilizačných prísad.

Riešenie podľa vynálezu umožňuje efektívnu produkciu kábelárskych výrobkov s požadovanými vyššími technickými parametrami. Realizácia nie je spojená s komplikáciami materiálového ani technologického charakteru, náklady výroby zostávajú prakticky rovnaké, prípadne môžu byť i nižšie ako doteraz, a to v závislosti od zvoleného obsahu účinných komponentov. Výroba je obvyklá, ako pri doterajšej aplikácii obdobných materiálov zo zosieťovateľného polyetylénu v kábelárstve, pričom vymedzené zmeny v zložení nevyplyvajú ani druhotne negatívne, lež pôsobia pozitívne aj na niektoré elektrické, fyzikálne a mechanické vlastnosti konečných produktov.

V porovnaní s doterajšími riešeniami významne sa predlžuje bezporuchovosť a životnosť výrobkov, a to až niekoľkonásobne. Na rozdiel od doterajších spôsobov sa dosahuje skutočne dlhodobé a trvalé kvalitatívne zlepšenie požadovaných vlastností chemickým naviazaním účinných zložiek. Množstvo peroxidu potrebné na sieťovanie polyméru nie je pritom potrebné zvyšovať, naopak, možno použiť aj nižšie množstvá ako v komerčnom sieťovateľnom polyetyléne, a to bez negatívneho ovplyvnenia potrebných termomechanických vlastností, čím sa vyššia životnosť výrobkov môže dosiahnuť pri zachovaní, resp. aj znížení príslušných materiálových nákladov.

Príklad 1

V závitovkovom miešači sa pri teplote 125 °C roztavilo 100 hmotnostných dielov polyetylénu s indexom toku taveniny 2 g/10 min.. Do taveniny sa pridal 1 hmotnostný diel triallylkyanurátu a 0,5 hmotnostných dielov acrosilu, SiO₂. Po 5 minútovom homogenizovaní sa do taveniny pridal bis /terc.butylperoxyizopropyl/ benzen v množstve 1,5 hmotnostných dielov a 0,3 hmotnostných dielov anti-oxidantu N - fenyl - N' - izopropyl - p - fenyléndiamínu a zmes sa ďalej 3 minúty homogenizovala. Zo zmesi sa vylisovali 4 mm hrubé doštičky za súčasného zosietenia, t.j. 20 minút lisovaním pri teplote 180 °C. Doštičky sa podrobili skúške odolnosti proti tvorbe vodných stromčekov v elektródovom usporiadaní hrot-plocha. Pri tomto hrote, na ktorý bolo pripojené napätie 3 kV/50 Hz bol vytvorený ihlou vtlačenou do vzorky tvaru hranolčeka. Protiahlá plocha bola

ponorená do vody, ktorá tvorila zemnú elektródu. Vzdialenosť hrotu ihly od tejto plochy bola 2 mm. Čas potrebný na vytvorenie vodných stromčekov v tomto prípade bol 18 dní. Za účelom posúdenia trvanlivosti účinku prísady sa vzorky podrobili urýchlenej skúške migrovateľnosti prísady tak, že sa 30 dní namáhali pri teplote 70 °C v teplovzdušnej sušiarni a potom sa zmerala odolnosť proti tvorbe vodných stromčekov. Čas do objavenia stromčekov trval opäť 18 dní. U polyetylénu bez prísady a tiež u polyetylénu s prísadou 1 hmotnostného dielu tetrametoxysilánu resp. 1-oktanolu bol čas do objavenia stromčekov po 30-dňovom pôsobení 70 °C teploty menší ako 2 dni.

Príklad 2

Rovnakým postupom ako v príklade 1 sa pripravila zosieťovateľná zmes, ktorá však mala nasledujúce zloženie: 100 hmotnostných dielov polyetylénu s indexom toku taveniny 20g /10 min., 4 hmotnostné diely dikumylperoxidu, 0,4 hmotnostné diely 4,4'-tio-bis/6-terc. butyl m-krezolu/ a 0,5 hmotnostných dielov dialyladipátu. Zo zmesi sa obdobne ako v príklade 1 vylisovali 4 mm hrubé doštičky a hodnotila sa odolnosť proti tvorbe vodných stromčekov. Čas do objavenia vodných stromčekov bol 10 dní u vzoriek pôvodných a rovnako aj u vzoriek 30 dní namáhaných pri teplote 70 °C.

Príklad 3

Použili sa 3 hmotnostné diely α -alyl- β -naftolu, 0,2 hmotnostné diely bis/terc. butylperoxyizopropyl/ benzénu a 0,3 hmotnostné diely antioxidantu - polymerizovaného 1,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolínu, ktoré sa zamiešali do roztaveného polyetylénu s indexom toku taveniny 7 g/10 min., a to 5 minút zamiešaním prísady a nasledujúcim 3 minútovým zamiešaním antioxidantu a peroxidu pri teplote 150 °C v závitovkovom miešači. Po vylisovaní 4 mm hrubých doštičiek za súčasného zosietenia 20 minútovým pôsobením teploty 180 °C sa hodnotila odolnosť proti tvorbe vodných stromčekov; tieto sa vytvorili až po 9 dňoch trvania skúšky, a to zhodne u vzoriek pôvodných i vzoriek podrobených 30-dňovému pôsobeniu teploty 70 °C v teplovzdušnej sušiarni.

Príklad 4

Použil sa rovnaký postup prípravy zmesi ako v príklade 1,

pričom zmes pozostávala zo 100 hmotnostných dielov polyetylénu s indexom toku taveniny lg/10 min., 2 hmotnostných dielov dialyléteretylénglykolu a 1 hmotnostného dielu dikumylperoxidu a 0,4 hmotnostných dielov 4,4'-tio-bis /6-terc. butyl m - krezolu/. Po 20 minútovom lisovaní 4 mm hrubých doštičiek pri teplote 170 °C sa zisťovala odolnosť proti tvorbe vodných stromčekov, ktoré sa tu vytvorili až po 15 dňovom elektrickom namáhaní. Rovnaký výsledok sa dosiahol aj u vzoriek skúšaných po 30 dňovom temperovaní pri teplote 70 °C.

Príklad 5

Použilo sa 100 hmotnostných dielov komerčného zosieťovateľného polyetylénu, ktorý sa roztavil pri teplote 130 °C v závitovkovom miešači a 5 minútovým zamiešaním sa homogenizoval s 1 hmotnostným dielom triallylizokyanurátu. Zo zmesi sa pripravili 4 mm doštičky 20 minútovým lisovaním pri teplote 180 °C. V skúšaných vzorkách sa vodné stromčeky objavili až po 12 dňovom elektrickom namáhaní a to ako u vzoriek pôvodných, tak i u vzoriek, ktoré boli 30 dní temperované pri 70 °C v teplovzdušnej sušiarňi.

Príklad 6

Do 100 hmotnostných dielov roztaveného komerčného zosieťovateľného polyetylénu sa pri teplote 150 °C pridalo 0,3 hmotnostných dielov triallylfosfátu 3 minútovým zamiešaním v závitovkovom miešači. Postupom ako v príklade 1 sa pripravili skúšobné vzorky pre hodnotenie odolnosti proti tvorbe vodných stromčekov. V elektricky namáhaných vzorkách sa objavili stromčeky až po 13 dňoch, v porovnaní s 1 dňom do objavenia stromčekov u komerčného zosieťovateľného polyetylénu. Vzorky s triallylfosfátom si uchovali pôvodnú 13 dňovú odolnosť proti tvorbe vodných stromčekov aj po 30 dňovom pôsobení teploty 70 °C.

Výsledky hodnotenia urýchlených skúšok riešení daných vo vyššie uvedených príkladoch 1 až 6 potvrdili, že v porovnaní s doterajším stavom zvýšenie životnosti je cca až desaťnásobné, pričom materiálové náklady nevzrástli vôbec a v porovnaní so zosieteným polyetylénom bez akejkoľvek stabilizačnej zložky sú vyššie maximálne o 20 %.

Podľa výsledkov skúšobného hodnotenia dosiahnutých výsledkov

podľa uvedených príkladov, konkrétna aplikácia riešenia je vhodná pre odbor výroby elektrických silnoprúdových káblov pre vysoké a veľmi vysoké napätia, kde stredný prevádzkový gradient aplikovaného izolačného materiálu dosahuje hodnotu vyššiu ako 1 kV/mm. Pri uplatnení daného riešenia sa v plnom rozsahu využívajú doterajšie technologické zariadenia a obvyklé technologické postupy výtlačného striekania, resp. lisovania a zosieťovania.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

225 520

Vysokonapětový kábel s izolací z osieteného polyetylenu so zvýšenou odolnosťou proti tvorbe vodných stromčekov, vyznačujúci sa tým, že izolácia kábla je z rozvetveného polyetylenu s indexom toku taveniny 0,2 až 20 g/10 min, ktorý obsahuje v pomere k 100 hmotnostným dielom tohto základného polyméru ako integrované zmesné zložky podiely 0,2 až 5 hmotnostných dielov dialkylperoxidu vo funkcii sieťovacieho činidla, a ako zložku vo funkcii inhibítora tvorby vodných stromčekov obsahuje podiel 0,2 až 5 hmotnostných dielov 1 až 4 alylovými skupinami v molekule charakterizovanej nízkomolekulovej látky typu aylesterov alifatických a anorganických kyselín, alyléterov alifatických uhľovodíkov a alifatických alkoholov, alebo alylových derivátov aromatických uhľovodíkov, trialylkyanurát alebo trialylizokyanurát.