



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

198 389

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 19 12 75
(21) PV 8685-75

(51) Int. Cl.³ H 01 B 3/04

(40) Zverejnené 17 09 79
(45) Vydané 01 7 82

(75)

Autor vynálezu MALÁTEK MILAN ing., BRATISLAVA

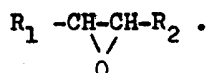
(54) Spôsob výroby živice na prípravu spojiva pre sľudové elektroizolačné materiály

1

Vynález sa týka spôsobu výroby živice na prípravu spojiva pre sľudové elektroizolačné materiály, hlavne pre vyššie napätia a teplotné triedy až do F, na vodiče, elektrické stroje, prístroje a zariadenia. Účelom vynálezu je odstránenie nedostatkov technického a technologického charakteru u doterajších spojiv tohto druhu.

V súčasnosti sa vo vysokonapäťovej elektroizolačnej technike ako dominujúci izolant používajú sľudové materiály, ktoré pozostávajú z dvoch základných zložiek, sľudy, t.j. štiepanej sľudy alebo sľudového papiera, a spojiva, t.j. kompozície na báze šelaku, asfaltu, polyesterových, polyuretánových, epoxidových, fenolformaldehydových, silikónových, prípadne iných prírodných alebo syntetických živíc. K týmto dvom základným zložkám sa vo väčšine prípadov radí ako tretia zložka nosný materiál, ktorým je napríklad papier, sklenená tkanina, syntetická tkanina, fólia, rohož a podobne. Spojivá tvoria najvariabilnejšiu zložku sľudových izolantov a obvykle práve ony určujú i limitujú použiteľnosť tej ktorej izolácie z hľadiska jej finálnych mechanických, tepelných i dielektrických vlastností.

V oblasti pracovných teplôt, dlhodobého teplotného zaťaženia 130-155 °C, relatívne najviac predností vykazujú spojivá na báze epoxidových živíc. Epoxidové živice v užšom slova zmysle sú tu pritom zlúčeniny, ktoré obsahujú viac ako jednu alfa-epoxy skupinu



Štruktúra zvyškov R_1 , R_2 býva rozmanitá, ale práve táto determinuje rozhodujúce vlastnosti u zosietených i nezosietených živíc. Z hľadiska spracovateľnosti je rozhodujúcou ich konzistencia. Najrozšírenejším typom epoxidov sú pritom diánové, u ktorých konzistencia závisí od molekulovej hmotnosti. S rastúcou molekulovou hmotnosťou viskozita živíc rastie, súčasne však klesá pomerný obsah ich reaktívnych epoxidových skupín a zvyšuje sa obsah hydroxilových skupín, ktoré zhoršujú tepelnú stabilitu. Vzťah medzi obsahom funkčných skupín a konzistenciou názorne vyplýva z nasledujúcej tabuľky:

Tabuľka 1

Molekulová hmotnosť	340	430	500	1.100	2.700
Epoxyekvivalent	170-178	210-225	275-305	500-700	1600-2000
Bod mäkknutia, °C	6-10	15-20	25-35	75-85	115-135
OH-skupiny, ekv/100 g ž.	0,00	0,13	0,17	0,33	0,35

Získanie živičných kompozícií polotuhej konzistencie, ktoré sú potrebné pre celý rad aplikácií, uskutočňuje sa na báze nízkomolekulárnych diánových epoxidov, a to buď prípravou z ich zmesí so strednomolekulárnymi živcami 1, ich modifikáciou s fenolformaldehydovými živcami 2, prípadne použitím u nich pevných anhydridov ako tvrdív 3.

Vymenované spôsoby prípravy epoxydiánových kompozícií sú realizované pri výrobe te-
rajších sľudových izolantov. Spôsob spomenutý ako prvý 1, je opísaný napríklad v čsl.pa-
tente č. 137 931. Nevýhodou takto pripravených spojív je však zníženie hustoty reaktív-
nych centier a v dôsledku toho zhoršená tepelná stabilita vytvrdených sľudových izolant-
tov. Značné dielektrické straty pri zvýšenej teplote, pri t_g 130 °C $> 0,2$, znemožňujú
plnohodnotnú aplikáciu týchto izolantov v teplotnej triede F, napríklad pre izolovanie
aj drážkových častí v.n. vinutia točivých strojov.

Spojivá pripravené ďalším spôsobom 2, vzhľadom na polykondenzačný charakter vytvr-
dzovacích reakcií vytvárajú izolácie čiastočne nehomogénne a súčasne sa tu negatívne
prejavuje aj nízka reakčná rýchlosť epoxyrezolov, čo vedie k zdĺhavosti procesov u nasle-
dujúceho spracovania izolačných materiálov na tvarove stály izolant. Vytvrdzovacie reak-
cie prebiehajú v želateľnej miere pri teplotách nad 170 °C, pričom však čas potrebný na
stabilizáciu izolácie je 9 až 16 hodín. Použitím spojiva z kompozícií podľa ďalšej alter-
natívy, vyššie spomenutej ad 3, popri nestabilite takýchto živičných zmesí, t.j. sklonu
anhydridov ku kryštalizácii, prejavujú sa tu obdobné nevýhody ako u spojiva ad 2, t.j.
dôsledky nutnosti časovo a teplotne náročného spracovania.

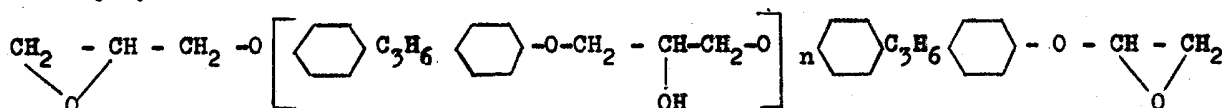
Nevýhody doterajšieho stavu sa podľa vynálezu odstraňujú tým, že epoxydiánová živica
s epoxyekvivalentom 170 až 225, ktorá má pri 50 °C viskozitu 1 až 100 P, podrobí sa poly-
merizácii s podielom 0,2 až 4,0 hmotnostných dielov blokovaných Lewisových kyselín, výhod-
ne iónových katalyzátorov typu BF_3 -aminokomplexov, alebo BF_3 -chelátov, pri aktívnej te-
plote použitých prísad, a po dosiahnutí predpolymerizovaného stavu u produktu jeho polyme-
rizácia sa preruší.

Pre potreby ohybných druhov elektroizolačných sľudových materiálov je pritom výhodné

ak sa postupuje tým spôsobom, že špecifikovaná spoxydianová živica sa podrobí polymerizácii s podielom 0,2 až 0,45 hmotnostných dielov blokovaných Lewisových kyselín.

Pre potreby tuhých sludových elektroizolačných materiálov je vhodná alternatíva, kde sa pri výrobe postupuje takým spôsobom, že špecifikovaná epoxydianová živica sa podrobí polymerizácii s podielom 0,5 až 4,0 hmotnostných dielov blokovaných Lewisových kyselín, pričom polymerizácia produktu sa preruší pri dosiahnutí polymerizačného stupňa, ktorý je charakterizovaný viskozitou 350 až 1.000 P pri 50°C.

Epoxydianové živice základnej štruktúry



sú pre $n < 1$ kvapalné produkty s epoxyekvivalentom 170-230. Pôsobením iónových katalyzátorov sú schopné polymerizovať na vyššie-molekulárne, rozvetvené alebo priestorovo zosietené živice. Charakter zosietenia je určený podmienkami polymerizácie. Pri koncentrácii katalyzátora nižšej ako 0,45 % hmotnosti živice, získavajú sa, bez ohľadu na teplotu a čas polymerizácie, termoplastické produkty. Pri koncentrácii katalyzátora vyššej ako 0,5 % hmotnosti živice, je možné získať termosetické kompozície, ktorých charakter zosietenia je určovaný teplotou a časom polymerizácie.

Riešenie podľa vynálezu umožňuje pripraviť spojivé a tým i sludové izolanty, ktoré oproti doterajším sú o.i. charakterizované zvlášť nasledujúcimi zlepšenými vlastnosťami:

- a/ zvýšenou tepelnou stabilitou a sú vhodné pre prevádzkové využívanie v teplotnej triede F a vysokonapäťové aplikácie,
- b/ nízkymi hodnotami stratového činiteľa, t.j. 0,05-0,2 v rozmedzí teplôt 130-155°C,
- c/ v porovnaní s epoxyrezolmi zmena stratového činiteľa v závislosti od napätia sa tu znižuje z hodnoty 0,003/kV na hodnotu 0,0015/kV,
- d/ hodnoty okamžitej elektrickej pevnosti sú o 20 % vyššie,
- e/ izolanty majú nízku navlhavosť a sú vhodné pre sťažené klimatické podmienky,
- f/ tvarová stálosť sa dosahuje už po 30 minútach vytvrdzovania pri 180 °C, oproti 5 hodinám pri tej istej teplote u porovnateľných izolantov z epoxyrezolov, čo má značný dosah pre uplatnenie progresívnej technológie pri spracovaní a prejavuje sa úsporami pri príprave a aplikácii týchto izolantov.

V ďalšom sa uvádza niekoľko príkladov, ktoré podstatu vynálezu konkretizujú v priamej aplikácii na príslušné izolanty príslušného typu.

Príklad 1

Ku 100 hmotovým dielom diánovej epoxidovej živice, ktorá má epoxyekvivalent 195 a viskozitu 150 P pri 25 °C, po zohriatí na 90 °C sa postupne pridá za stáleho miešania 0,35 h.d. BF₃-etylaminu. Po rozpustení katalyzátora a zhomogenizovaní zmes sa vyhreje na teplotu 140 °C, pri ktorej sa uskutoční polymerizácia v priebehu 5 hodín. Vzniklý polymér je termoplastický, má epoxyekvivalent 240, bod mäknutia 35 °C, obsah OH-skupín 0,10 ekv.

198 389

/100 g živice.

K takto pripravenému polyméru sa v ďalšom pridá ako vytvrdzovacie činidlo v množstve 4 h.d. BF_3 -monoetylamin, za použitia metyletylketónu sa naniesie vrstva kompozície na de-lubrikovanú sklenú tkaninu hrúbky 0,04 mm a navrství sa v hrúbke 0,08 mm sľudový papier. Nános polyméru činí aspoň 35 % z celkovej hmotnosti izolantu, z ktorého sa rozpúšťadlo odparí pri teplotách do 90 °C. Získaný izolant je vhodný pre rotorové a statorové vinu-tie motorov a generátorov teplotnej triedy F a do napätia 20 kV.

Príklad 2

Z polyméru vyrobeného ako v príklade 1, ale bez následného pridania zosieťujúceho činidla, vyrobí sa bežným spôsobom sľudová fólia, pozostávajúca zo sľudového papiera hrúbky 0,040 mm a sklo-polyamidovej tkaniny hrúbky 0,04 mm. Do takto pripravenej fólie sa pri izolovaní, t.j. až pri jej aplikácii na izolačné teleso, cievku, tyč a pod. inte-gruje napr. natieraním, katalyzovaný podiel epoxidového kompaundu. Izolant je vhodný pre nepravidelné vinutia elektrických strojov teplotnej triedy F.

Príklad 3

Polymerizáciou 100 h.d. epoxydiánovej živice epoxyequivalentu 220 o viskozite 40 P pri 50 °C, pôsobením 1,25 h.d. BF_3 -benzylamínu pri 120 °C získa sa po piatich hodinách polymér s epoxyequivalentom 450, s bodom mäknutia 65 °C a obsahom OH-skupín 0,12 ekv/100 g živice. Z takto pripraveného polyméru s množstvom 4 % z celkovej hmotnosti izolantu, s dikyándiamidom v množstve 0,12 z hmotnosti izolantu a s podielom sľudového papiera sa pripraví bežným postupom epoxidovaný sľudový papier pre komutátorovú izoláciu, ktorého stlačiteľnosť je max. 5 % pri zvýšení tlaku z 8 Kp/cm² na 600 Kp/cm².

Uplatnenie vynálezu je dané predovšetkým v odbore výroby a aplikácie sľudových elektroizolačných materiálov, kde sa technické a ekonomické prínosy daného riešenia pre-javia priamo. Výroba spojív i získaných izolantov môže sa realizovať v bežne používaných aparaturách a zariadeniach a získané výrobky možno ďalej spracovať, resp. uplatniť kon-venčnými spôsobmi.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby živice na prípravu spojiva pre sľudové elektroizolačné materiály, vhodné najmä pre teplotnú triedu F a vysokonapäťové aplikácie, vyznačujúci sa tým, že epoxydianová živica s epoxyequivalentom 170 až 225, ktorá má pri 50 °C viskozitu 1 až 100 P, podrobí sa polymerizácii s podielom 0,2 až 4,0 hmotnostných dielov blokovaných Lewisových kyselín, výhodne iónových katalyzátorov typu BF_3 -aminokomplexov, alebo BF_2 -chelátov, pri aktívnej teplote použitých prísad, a po dosiahnutí predpolymerizovaného stavu u produktu jeho polymerizácia sa preruší.

2. Spôsob výroby živice na prípravu spojiva pre sľudové elektroizolačné materiály podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že špecifikovaná epoxydianová živica sa podrobí poly-merizácii s podielom 0,2 až 0,45 hmotnostných dielov blokovaných Lewisových kyselín.

3. Spôsob výroby živice na prípravu spojiva pre sľudové elektroizolačné materiály, podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že špecifikovaná epoxydianová živica sa podrobí polymerizácii s podielom 0,5 až 4,0 hmotnostných dielov blokovaných Lewisových kyselín, pričom polymerizácia produktu sa preruší pri dosiahnutí polymerizačného stupňa, ktorý je charakterizovaný viskozitou 350 až 1.000 P pri 50 °C.