

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

220942
(11) (81)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 18 03 81
(21) {PV 1944-81}

(43) Zverejnené 15 09 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/26
H 01 B 13/14
B 29 F 3/10

(75)
Autor vynálezu

RADO RUDOLF ing. DrSc., MÁJEK STANISLAV ing., ŠIMUNKOVÁ
DAGMAR ing. CSc., ZELENÁK PAVOL ing., BRATISLAVA

(54) Polyetylénové výrobky alebo konštrukcie, najmä kábelárske produkty so zvýšenou termomechanickou stabilitou

1

Vynález sa týka polyetylénových výrobkov alebo konštrukcií, najmä kábelárskeho typu, ktoré majú zvýšenú termomechanickú stabilitu a sú zhotovené celkom alebo s časťou z polymérneho materiálu zosieteného peroxidmi.

Účelom riešenia je získanie polyetylénových produktov s výrazne zlepšenými termomechanickými vlastnosťami, zhotovených z chemicky zosieteného polyméru, a to takým spôsobom, aby sa dosiahli úspory u najnákladnejšej zložky zosietovateľnej zmesi a súčasne došlo k vyriešeniu aj niektorých, doteraz len ťažko zvládnuteľných alebo vôbec neriešiteľných technických problémov bezprostredne súvisiacich s takouto výrobou.

Vytváraním priečných väzieb medzi reťazcami polyetylénu aplikovaného na príslušné výrobky, upravujú sa jeho termomechanické vlastnosti. Ako sietovacie činidlá pre tento účel sa najčastejšie používajú organické peroxidy, ktoré tepelným rozpadom generujú makroradikály a tie potom rekombináciou vytvárajú priečne väzby. Takto potom každá priečna väzba vyžaduje ekvimólové množstvo peroxidu, čo pri sledovanej štruktúrálnej premene polyméru predstavuje pre požadovanú úpravu jeho termomechanických vlastností už koncentrácie peroxidu v

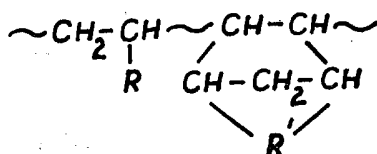
2

takých množstvách, ktoré sú významné tak z hľadiska ekonomického ako aj technického. Potrebný podiel už len samotného peroxidu v takejto zmesi zvyšuje totiž jej materiálové náklady o viac ako 20 %. Pri potrebe sietovania polyetylénu s vyšším indexom toku taveniny, tieto náklady potom nielenže vystúpia až neúnosne vysoko, ale aj potrebná koncentrácia peroxidu v polyméri vzrastie na takú mieru, že prekračuje už hranicu jeho rozpustnosti a následne dochádza k vydeľovaniu peroxidu zo zosietovateľnej zmesi. V prípadoch, kde je potrebná zvlášť vysoká odolnosť zosieteného polyetylénu proti deformácii za tepla pri mechanickom namáhaní, spôsob sietovania polyméru pod teplotou jeho tavenia sorpčnou aditíváciou peroxidu, nie je pre relatívne nízku účinnosť dokonca vôbec použiteľný.

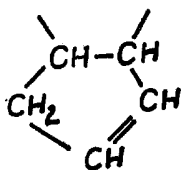
Čiastočné zlepšenie v uvedenom smere možno dosiahnuť u výrobkov, kde sa súčasne s peroxidom v polymérnej zmesi použijú viacfunkčné monoméry, ako sú napríklad triallylkyanurát, triallylizokyanurát, trimetylolpropántrimetáakrylát a pod., ktoré zvyšujú účinnosť sietovacej reakcie, a tým do určitej miery umožňujú redukovať množstvo použitého peroxidu. Vzhľadom však na pomerne vysokú cenu takýchto viacfunkčných monomérov, technologické a ostatné ťaž-

kosti, ktoré sú spojené s ich výberom, skladovaním a aplikáciou v požadovanom procese, ani tento spôsob nie je dostatočne efektívny a hospodárny, a preto sa pre produkciu bežných výrobkov v širšom rozsahu nedá uplatniť.

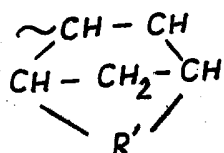
Nevýhody doterajšieho stavu sa odstraňujú podľa vynálezu riešením, podstata ktorého je charakterizovaná tým, že polymérny materiál produktov je zo zosieteného rozvetveného polyetylénu s indexom toku taveniny 0,2 až 20 g/10 min, ktorý obsahuje v pomere k 100 hmotnostným dielom tohto základného polyméru integrovaný zmesný podiel 5 až 40 hmotnostných dielov vyššiemolekulového nenasýteného polyolefínu typu



kde R predstavuje 10 až 30 mólových percent $-\text{CH}_3$ skupín a 70 až 90 mólových percent vodíkových atómov, R' predstavuje $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ alebo



v komonoméri



ktorý tvorí 0,5 až 10 mólových percent uvedeného polyolefínu s hodnotou Mooney plasticity pri 100 °C 35 až 120 ML (1+4), a pritom kopolymér prípadne obsahuje aj polyfunkčný monomér v množstve 0,01 až 0,5 hmotnostných dielov.

Pri uplatnení daného riešenia sa výhodne postupuje tým spôsobom, že špecifikovaný polyetylén sa zhomogenizuje pri teplote 100 až 220 °C v pomere k 100 hmotnostným dielom tohto s podielom 5 až 40 hmotnostných dielov modifikujúceho terpolyméru etylénu, propylénu a dicyklopentadiénu alebo etylénnorbornénu s obsahom 0,5 až 10 mólových percent dvojitéch väzieb a vykazujúceho vymedzenú hodnotu plasticity. Potom sa pri teplote 100 až 135 °C do taveniny z uvedených polymérnych zložiek integruje v pomere k 1 hmotnostnému dielu obsahu modifikujúceho terpolyméru etylénu 0,05 až

0,4 hmotnostných dielov peroxidu, prípadne spolu aj s podielom 0,01 až 0,5 hmotnostných dielov polyfunkčného monoméru, a následne sa polymérny materiál tepelne vytvaruje a zosieti. Prípadne sa postupuje tým spôsobom, že sa tepelne vytvaruje na požadovaný profil najskôr polymérna zmes bez peroxidu a podiel tejto zložky sa vo vymedzenom pomere naniesie až na povrch už vytvarovaného produktu a polymérny materiál sa potom zosieti vytvorením reakčných podmienok potrebných k difúzií a tepelnému rozpadu aplikovaného peroxidu.

Výrazné zvýšenie zosietovacieho efektu dosahuje sa u aplikovaného materiálu uplatnením peroxidov, ktoré sú v kombinácii so špecifickým vyššiemolekulovým polyolefínom so zabudovanými dvojitými väzbami, a to buď so samotným, alebo spolu aj s polyfunkčným monomérom, ktorý potom aj pri nižšom stupni zosietenia zmesi upravuje jej sieťovú štruktúru tak, že výsledný zosietený produkt dosahuje vysokú termomechanickú odolnosť aj pri relatívne malom obsahu peroxidu.

Uplatnenie riešenia podľa vynálezu v praxi je jednoduché. Po pridaní peroxidu, prípadne aj polyfunkčného monoméru sa zložky zmesi homogénne zmiešajú, pri aplikácii sa zmes tvaruje a zosietuje za podmienok rozpadu peroxidu, prípadne sa použije na ďalšie spracovanie po homogenizácii bez prídavku peroxidu, ktorý sa potom na povrch výrobku naniesie až po jeho tvarovaní, pričom k sieťovacej reakcii dochádza až po difúzií peroxidu do polyméru a jeho následnom tepelnom rozpade.

Na dosiahnutie potrebných termomechanických vlastností výrobku postačuje pri danom riešení použitie menej než jednej pätiny inak potrebného množstva peroxidu, prípadne pri sieťovaní polyetylénu s nižšími molekulovými hmotnosťami, vystačí sa s koncentraciami peroxidu hlboko pod hranicou jeho rozpustnosti v polyméri. Pri sieťovaní takto aditívovaného polyetylénu sorpčnou aditíváciou peroxidu, deformácie zosieteného polyméru pri teplote 150 °C a pri mernom zaťažení 20 N/cm² neprekračujú hranicu 175 %.

Riešenie podľa vynálezu umožňuje efektívnu a ekonomickú produkciu výrobkov s vyššími technickými parametrami. S realizáciou riešenia nie sú spojené žiadne komplikácie ani materiálového ani technologického charakteru. Výroba je obvyklá, vrátane bežných spôsobov spracovania materiálov vytlačaním, vstrekováním alebo vyfukovaním obvyklým v kábelárstve, pričom vymedzené zmeny v zložení zmesi nevyplývajú negatívne, leč pozitívne na funkčne významné technické, elektrické, fyzikálne, či mechanické vlastnosti výrobkov.

Príklad 1

Po roztavení 85 hmotnostných dielov roz-

vetveného polyetylénu s indexom toku taveniny 2 g/10 min. v závitovkovom miešači, pri teplote 125 °C sa pridalo do taveniny tohto podielu 15 hmotnostných dielov kopolyméru etylénu obsahujúceho 23 mol. % metylových substituentov a 3,8 mol. % dicyklopentadiénu a 0,6 hmotnostných dielov dikumylperoxidu. Zmes sa pri uvedenej teplote miešala s polymérom zložkou 10 minút a s peroxidom ďalšie 3 minúty, nato sa z nej lisovali doštičky hrúbky 1 mm za súčasného zosietenia polyméru, t. j. 20 minút pri teplote 170 °C. Termomechanická odolnosť hodnotená predĺžením takto zhotovenej skúšobnej vzorky pri 150 °C a mernom zaťažení 20 N/cm², podľa normy IEC 540, dosahovala 125 %. Na docelenie tejto hodnoty u polyetylénu rovnakého typu, avšak bez modifikačného koagentu podľa vynálezu sa vyžadoval až podiel 1,55 hmotnostných dielov dikumylperoxidu na 100 hmotnostných dielov polyméru.

Príklad 2

Použili sa rovnaké suroviny a rovnaký postup ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že zhotovená zmes obsahovala 25 hmotnostných percent modifikujúceho nenasýteného kopolyméru a 0,45 hmotnostných dielov peroxidu. Predĺženie tejto zosietenej zmesi, merané ako predtým, dosahovalo hodnotu 110 perc. Pre dosiahnutie analogických hodnôt u polyetylénových výrobkov zo zmesi bez uplatnenia riešenia podľa vynálezu, bol by potrebný podiel 1,7 hmotnostných dielov dikumylperoxidu na 100 hmotnostných dielov polyméru.

Príklad 3

Rovnakým postupom ako v príklade 1 bola pripravená zosietovateľná polyetylénová zmes, ktorá však mala nasledovné zloženie: 85 hmotnostných dielov polyetylénu s indexom toku taveniny 2 g/10 min, 15 hmotnostných dielov kopolyméru etylénu obsahujúceho 25 mol. % metylových substituentov a 5,5 mol. % etylidénbornobornenu, 0,3 hmotnostných dielov trialykylanurátu a 0,3 hmotnostných dielov dikumylperoxidu. Termomechanická odolnosť tejto zosietenej zmesi vykazovala za predtým uvedených podmienok merania 80% predĺženie, čo bežne vyžaduje použitie 1,85 hmotnostných dielov dikumylperoxidu.

Príklad 4

Použilo sa 85 hmotnostných dielov rozvetveného polyetylénu s indexom toku taveniny 20 g/10 min, ku ktorému podielu sa v závitovkovom miešači pri teplote 120 °C pridalo 15 hmotnostných dielov modifikujúceho kopolyméru s obsahom 5,5 mol. % etylidénbornobornenu. Po 10-minútovom miešaní sa pridalo podiel 0,5 hmotnostných die-

lov trialykylanurátu a podiel 0,2 hmotnostných dielov bis-di-terc.butylperoxydiizopropylbenzénu, po čom nasledovalo ďalšie trojminútové zamiešanie komponentov. Zosietená vzorka vykazovala pri 150 °C a mernom zaťažení 20 N/cm² 80% predĺženie, čo sa u polyetylénu takéhoto typu dosahuje podielom 2,1 hmotnostných dielov dikumylperoxidu.

Príklad 5

Sieťovanie polyetylénu sa neuskutočňovalo bežným postupom ohrievania polyméru obsahujúceho peroxid, ale tento proces prebiehal až dodatočne u tvarovanej doštičky po nanesení peroxidu na povrch a jeho difúzií do polyméru a následnom tepelnom rozpade. Za týmto účelom sa miešaním pri teplote 180 °C po dobu 10 minút najskôr pripravila zmes obsahujúca podiel 90 hmotnostných dielov polyetylénu s indexom toku taveniny 2 g/10 min, 10 hmotnostných dielov v príklade 1 uvedeného kopolyméru so zabudovaným dicyklopentadiénom a 1 hmotnostný diel trialykylanurátu. Zo zmesi sa pri 140 °C vylisovali skúšobné doštičky hrúbky 1,2 mm, na jednu stranu ktorých sa naniesla vrstva benzoylperoxidovej pasty v silikónovom oleji, s oboma zložkami v pomere 1 : 1, v takom množstve, aby obsah peroxidu dosahoval 5 hmotnostných percent z hmotnosti skúšobnej doštičky. Takto zhotovené vzorky sa zahrievali po dobu 90 minút vo vodnom kúpeli pri 100 °C. Uvedeným postupom sieťované vzorky vykazovali pri tepelnom a mechanickom namáhaní špecifikovanom v príklade 1 maximálne 60% predĺženie, kým referenčné telieska sieťované rovnako, avšak neobsahujúce v zmesi modifikujúcu prísadu, sa za rovnakých podmienok merania termomechanickej odolnosti všetky pretrhli.

Uvedený spôsob sieťovania polyetylénu s rovnakým výsledkom termomechanickej odolnosti sa reprodukoval aj na žile kábla, kde sa postupovalo nasledovne: Na extrúderi Reifenhäuser S 45 sa pri rozložení teplot 155 až 175 °C na žltané hliníkové lano prierezu 2,5 mm² vytlačila z danej zmesi uvedených vlastností izolácia hrúbky 0,85 milimetra, ktorá sa následne po nanesení 0,12 mm hrubej vrstvy benzoylperoxidovej pasty po dobu dvoch hodín sieťovala vo vriacej vode.

Príklad 6

Použili sa rovnaké suroviny ako v príklade 5, ako aj rovnaký princíp sieťovania polyetylénu, ale s tým rozdielom, že sieťovateľná zmes obsahovala 15 hmotnostných percent nenasýteného kopolyméru zloženia uvedeného v príklade 5 a 1 hmotnostné percento trialykylanurátu a k sorpčnej aditívácii peroxidu sa použilo 1,5 hmotnostných

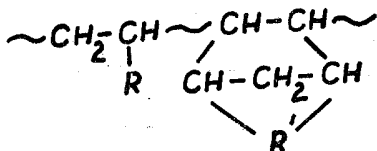
percent 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trime-tylhexánu jednostranne nanoseného ako 50-percentný roztok na povrch 1,1 mm hrubej dosičky vylisovanej pri teplote 140 °C zo zmesi uvedených troch zložiek. Po 17-hodinovom temperovaní vo vode 100 °C teplej sa pri špecifikovanom tepelnom a mechanickom namáhaní nameralo 60% predĺženie skúšobného telieska, pričom vzorka bez modifikačnej prísady sa za týchto podmienok pretrhla.

Vychádzajúc z výsledkov skúšobného hodnotenia podstaty vynálezu podľa jednotlivých príkladov 1 až 6 uvedených vyššie, konkrétna aplikácia daného riešenia sa ja-

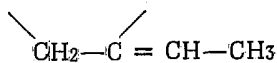
ví vhodnou najmä pre potreby elektrotechnického priemyslu. Uplatnenie je zvlášť výhodné v odbore výroby elektrických káblov a izolovaných vodičov silnoprúdových, nízkofrekvenčných i vysokofrekvenčných označovacích a iných typov káblov a vodičov, s možnosťami uplatnenia daného riešenia u príslušných výrobkov na izolačné a plášťové obaly. Ďalšie uplatnenie je dané najmä pri výrobe polyetylénových rúrok, pásov kabelárskych, spojovacích i ukončovacích súborov, armatúr, profilov, pričom na zhotovenie týchto sa naďalej používajú doterajšie technologické zariadenia a obvyklé zavedené postupy vytlačania a vstrekovania.

PREDMET VYNÁLEZU

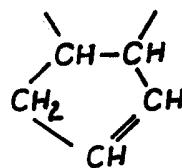
Polyetylénové výrobky alebo konštrukcie, najmä kábelárske produkty so zvýšenou termomechanickou stabilitou, zhotovené celkom alebo sčasti z polymérneho materiálu zosieteného peroxidmi, vyznačujúce sa tým, že polymérny materiál produktov je z rozvetveného polyetylénu s indexom toku taveniny 0,2 až 20 g/10 min, ktorý obsahuje v pomere k 100 hmotnostným dielom tohto základného polyméru integrovaný zmesný podiel 5 až 40 hmotnostných dielov vyššiemolekulového nenasýteného polyolefínu typu



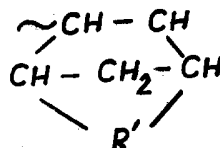
kde R predstavuje 10 až 30 mólových percent $-\text{CH}_3$ skupín a 70 až 90 mólových percent vodíkových atómov, R' predstavuje



alebo



v komonoméri



ktorý tvorí 0,5 až 10 mólových percent uvedeného polyolefínu s hodnotou Mooney plasticity pri 100 °C 35 až 120 ML (1 + 4), a pritom kopolymér prípadne obsahuje aj polyfunkčný monomér v množstve 0,01 až 0,5 hmotnostných dielov.