



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 490

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 30 07 79
(21) PV 5273-79

(51) Int. Cl.³ CO 8 L 23/06

(40) Zverejnené 30 05 80
(45) Vydané 01 08 83

(75)

Autor vynálezu ŠIMUNKOVÁ DAGMAR ing.CSc., RADO RUDOLF ing.DrSc., GÁL EGON ing.
a de REYA RICHARD ing., BRATISLAVA

(54) Termooxidačne stabilizovaná polyetylénová zmes, vhodná najmä pre kábelárske účely
a spôsob výroby tejto zmesi

1

Vynález sa týka antioxidantmi fenolického typu stabilizovaného materiálu na báze polyetylénu, ktorý je vhodný najmä pre kábelárske a elektrotechnické účely. Účelom riešenia je umožniť efektívnym a nenákladným spôsobom výrobu a uplatnenie takéhoto materiálu u ktorého nedochádza k migrácii antioxidantu a dosahuje sa dlhodobá, zvýšená termooxidačná stabilita pri jeho použití v praxi.

Polyolefíny sú značne náchylné na oxidáciu už vzhľadom na svoju uhlíkovodíkovú štruktúru, a preto ich spracovanie a aplikácia vyžadujú vhodnú termooxidačnú stabilizáciu. Táto sa v súčasnosti dosahuje rozličnými ochrannými prísadami, z ktorých najčastejšie sa používajú stericky tienené aromatické amíny a fenoly vo funkcii takzvaných terminátorov reťazca. Vzhľadom na značnú štruktúrnu odlišnosť od polymérnej matrice tieto látky sú však v polyetyléne všeobecne zle rozpustné. Pri zvýšenej teplote, napríklad 288 °C možno u tris-/2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl/ butánu pozorovať už po niekoľkých hodinách skoro 20 percentný úbytok, u 4,4'-tio-bis-/6-terc.butyl-m-krezolu/ úbytok vyše 50 percent a 2,6-di-terc.butyl-4-metyl-fenol dokonca za takúto krátku dobu vyprchá úplne. Táto skutočnosť sa veľmi markantne prejavuje aj pri nižších teplotách v prípade 4,4'-tio-bis-/6-terc.butyl-m-krezolu/ východiskové množstvo 10^{-1} hmotnostných dielov, poklesne napríklad pri bežnej vonkajšej teplote za niekoľko rokov na hodnotu radove 10^{-4} hmotnostných dielov. Uvedeným údajom odpovedá aj stabilizačný účinok tohto antioxidantu posudzovaný podľa indukčnej peri-

205 490

ódy oxidácie pri teplote 200 °C, už po uplynutí 72 hodín od prípravy vzorky možno zaznamenať pokles na polovičnú hodnotu.

Určité zlepšenie sa dosahuje použitím antioxidantov s vyššou molekulovou hmotnosťou, teda prísad so zníženou difúznou schopnosťou a úmerne s ňou aj s obmedzenou migráciou týchto z polyméru. Hoci prchavosť týchto zlúčenín z polyetylénu je už nižšia, pre ich zvýšenú neznášanlivosť s polymérom sa nedosahuje taký stabilizačný účinok ako v prípade použitia nízkomolekulových antioxidantov. Ďalšou nevýhodou je aj obmedzený výber stabilizátorov uvedeného typu, ich použiteľnosť, ako aj ich vyššia cena.

Nevýhody doterajšieho stavu odstraňuje riešenie podľa vynálezu, podľa ktorého termooxidačne stabilizovaná polyetylénová zmes, vhodná najmä pre kábelárske účely, kde stabilizátorom je fenolický antioxidant, táto zmes obsahuje v pomere na 100 hmotnostných dielov polyetylénu podiel 0,05-1,00 hmotnostných dielov nízkomolekulového antioxidantu typu viacjaderného fenolu s terciárnym alkylsubstituentom, výhodne 4,4'-tio-bis/6-terc.butyl m-krezol/, alebo tris-2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenol/ butánu, ktorý je na polyetyléne fixovaný chemickou väzbou, vytvorenou rozpadom peroxidu. Konkretizáciou je tu alternatíva, kde v pomere na 100 hmotnostných dielov polyetylénu v zmesi táto obsahuje aj podiel 1-100 hmotnostných dielov plniva na báze uhličitanov, kremičitanov alebo sadzí. Obmenou daného riešenia je ďalšia alternatíva, podľa ktorej podiel nízkomolekulového antioxidantu typu viacjadrového fenolu s terciárnym alkylsubstituentom v zmesi je v pomere hmotnostných dielov 1:10-10:1 kombinovaný s antioxidantom typu esterov kyseliny ditiopropionovej, výhodne dilaurylesteru. Vhodným výrobným postupom, ktorým sa realizuje riešenie podľa vynálezu je spôsob charakterizovaný tým, že do polymérnej taveniny sa pri teplote 110-130 °C disperguje ako zmesný podiel nízkomolekulový antioxidant typu viacjaderného fenolu s terciárnym alkylsubstituentom, výhodne 4,4'-tio-bis/6-terc.butyl m-krezol/, alebo tris - /2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl/ bután v množstve 0,05 - 1,00 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polyetylénu, ako aj podiel substituovaného terciárneho alkylperoxidu, výhodne dikumylperoxidu, v molárnom pomere 1:10-50:1 k množstvu antioxidantu a zmesné zložky včítane prípadného podielu aj plniva sa potom zahrievajú po dobu 0,1-80 minút pri teplote 150-400 °C.

Pozitívny účinok riešenia podľa vynálezu je dôsledkom takého štruktúrneho usporiadania zložiek v materiáli, kde antioxidant je na polyetylénových reťazcoch naštepený s vytvorením stálej chemickej väzby, ktorou sa fixuje ochranná prísada na polyméri a zabráňuje sa jej úbytku pri aplikácii i po aplikácii zmesi. Rozpad peroxidu pri daných podmienkach výroby substitučnou reakciou vytvára radikály polyetylénu aj antioxidantu, ktoré vzájomnou rekombináciou poskytujú trvalé chemické väzby s konečným efektom naštepenia antioxidantu na polymér. Takto naviazaný antioxidant je už z polyméru neextrahovateľný a prejavuje sa výrazne zvýšeným účinkom trvalej termooxidačnej stability materiálu. Daný výrobný postup je výhodný aj tým, že pri použití väčšieho množstva peroxidu sa s naštepením antioxidantu na polyetylén súčasne dosahuje i zosietenie polyméru, spojené so zvýšením jeho termomechanickej odolnosti. Ďalšou výhodou je tu možnosť plnenia polyméru do pomerne vy-

sokého stupňa, t.j. až 100 hmotnostných dielov plniva na 100 hmotnostných dielov polyetylénu v zmesi.

U stabilizovaného materiálu a výrobkov, získaných uplatnením riešenia podľa vynálezu, neprejavujú sa obvyklé nepriaznivé vplyvy, spojené s degradáciou pôvodných fyzikálnych vlastností v porovnaní s nestabilizovaným materiálom. Riešenie umožňuje technicky a ekonomicky veľmi výhodným spôsobom výrobu produktov aj dlhodobe vystavených vyšším teplotám a obzvlášť aj v takých prípadoch, keď sa okrem nárokov na termooxidačnú stabilitu vyžaduje aj zvýšená termomechanická odolnosť.

Využitie vynálezu prichádza do úvahy hlavne pri výrobe nízkonapätových a vysokonapätových káblov a izolovaných vodičov, kde sa dosiahne zvýšenie životnosti až o 15 rokov v porovnaní s doterajším stavom resp. aj v iných odboroch, napríklad pri výrobe rúr na rozvod teplej vody pre najrozličnejšie účely použitia. Pri produkcii takýchto výrobkov kontinuálnou technológiou vytlačovania, nie je pritom ani potrebné pred spracovaním materiálu zvlášť pripravovať zmes obsahujúcu funkčné prísady, stabilizátor s peroxidom, ale tieto možno priamo dávkovať do spracovateľského extrúdera kontinuálnym navažovaním.

Konkretizácia riešenia podľa vynálezu je daná v príkladoch, ktoré sa uvádzajú v ďalšom.

Príklad 1

Po roztavení 100 hmot. dielov polyetylénu s hustotou 0,92 a indexom toku taveniny 2 g/10 minút v miešacej komore Brabenderovho plastografu, sa pri teplote 125 °C pridalo do taveniny polyméru 0,1 hmotnostných dielov 4,4'-tio-bis-/6 terc.butyl m-krezolu/ a 0,2 hmotnostných dielov dikumylperoxidu. Zmes sa pri uvedenej teplote miešala 5 minút a po jej tvarovaní na dosičku, sa táto v lise pod tlakom 30 MPa zohrievala 20 minút pri teplote 175 °C. Za týchto podmienok sa 8 hodinovou skúškou extrakcie izopropylalkoholom pri teplote 70 °C zistilo UV spektroskopiou 78% naviazanie antioxidantu na polyetylén. Indukčná perióda oxidácie, meraná na tejto vzorke absorpciou kyslíka pri 180 °C, vykazovala okamžite po jej príprave hodnotu 620 minút a táto sa nezmenila ani po 90 dňovom vystavení teplote 70 °C, kým u polyméru stabilizovaného týmto množstvom antioxidantu, avšak bez spolupôsobenia peroxidu, došlo po vystavení vzorky rovnakým podmienkam k poklesu tejto hodnoty na 65 minút. Obdobne nedošlo tu ani k zmenám elektrických a dielektrických vlastností zmesi, ktorá vykazovala hodnoty stratového činiteľa $3 \cdot 10^{-4}$, permitivity 2,3 a elektrickej pevnosti 35 kV/mm. Zmes sa aplikovala na izoláciu vysokofrekvenčných vodičov.

Príklad 2

Pri príprave vzoriek a ich skúšaní sa použili rovnaké suroviny a rovnaký postup ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že 4,4'-tio-bis-/6terc.butyl m-krezolu/ sa do polyetylénu pridalo 0,2 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polyméru. Určený obsah antioxidantu naviazaného na polyetylén bol 80 % a indukčná perióda oxidácie pri 180 °C, ktorá sa ani po 90 dňovej expozícii pri teplote 70 °C nezmenila, mala hodnotu 950 minút. Taktiež nedošlo k zmene pôvodnej charakteristiky u elektrickej pevnosti, stratového činiteľa a permitivity.

Príklad 3

I tu sa použili rovnaké suroviny a rovnaký postup ako v príklade 1, avšak do polyetylénu sa pridalo 0,25 hmotnostných dielov antioxidantu a 1,85 hmotnostných dielov peroxidu na 100 hmotnostných dielov polyméru. Zistené množstvo antioxidantu naviazaného na polyetylén bolo 89% a indukčná perióda oxidácie pri 190 °C vykazovala hodnotu 340 minút. Stálosť stabilizačného účinku antioxidantu za týchto podmienok súčasného sietovania polyméru dokazuje skutočnosť, že východisková ťažnosť polyetylénu 520% a elektrické a dielektrické charakteristiky sa prakticky nezmenili ani po 40 dňovom namáhaní pri teplote 150 °C. Tieto vzorky vykazovali aj zvýšenú termomechanickú odolnosť, ktorá sa prejavila iba 60% deformáciou skúšobných teliesok zaťažených 20 N/cm² pri teplote 200 °C. Zmes sa aplikovala na izoláciu silových káblov 22 kV.

Príklad 4

Do polyetylénu s indexom toku taveniny 0,3 g/10 minút sa primiešalo 0,65 hmotnostných dielov 2,2'-tio -dietylbis-[3-/3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl/-propionátu], 1,1 hmotnostných dielov 1,4-diterc.butylperoxy-di-izopropylbenzénu na 100 hmotnostných dielov polyméru a rovnakým postupom ako v predchádzajúcich príkladoch sa pripravili a testovali skúšobné vzorky. V tomto prípade sa zistili nasledovné charakteristiky stability polyméru: naviazanie antioxidantu na polymér 65%, východisková indukčná perióda oxidácie pri 180 °C 730 minút a po 90 dňovom pôsobení teploty 70 °C 680 minút. U vzoriek vystavených 40 dňovému pôsobeniu teploty 150 °C ťažnosť, stratový činiteľ, permitivita a elektrická pevnosť si zachovali pôvodnú hodnotu, obdobne ako v predchádzajúcom príklade.

Príklad 5

Polymér a peroxid sa použili rovnakými charakteristikami a v rovnakom množstve ako v predchádzajúcom príklade, pričom ako antioxidant tu vystupoval tris-/2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl/bután v množstve 0,4 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polyetylénu. V tomto prípade došlo k 73% naviazaniu antioxidantu na polymér, ktorý vykazoval indukčnú periódu oxidácie pri 180 °C 420 minút. Táto charakteristika sa po 90 dňovom vystavení teplote 70 °C v prípade spolupôsobenia peroxidu prakticky zachovala na východiskovej hodnote a obdobne sa zachovali aj východiskové hodnoty elektrických a dielektrických charakteristík.

Príklad 6

Na prípravu skúšobných vzoriek sa na 100 hmotnostných dielov polyetylénu s indexom toku taveniny 20 g/10 minút použilo 50 hmotnostných dielov povrchovo upravenej kriedy s priemernou veľkosťou častíc 6 μ m, 0,5 hmotnostných dielov tris-/2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl/butánu, 1,0 hmotnostných dielov dilauryltiodipropionátu a 2,4 hmotnostných dielov dikumylperoxidu. U skúšobných vzoriek pripravených z tejto zmesi nevykazovala východisková ťažnosť 500% pri jej kontrole po 10 dňovom starnutí vo vzdušnom termostate pri 150 °C žiadnu zmenu kým u iných stabilizovaných vzoriek ťažnosť už po 2 dňoch takéhoto namáhania je prakticky nulová. Taktiež sa nezmenila východisková hodnota stratového činiteľa, ktorá má v tomto prípade hodnotu $2 \cdot 10^{-3}$, hodnota permitivity o veľkosti

3,2 a elektrickej pevnosti o hodnote 35 kV/mm. Prítomnosť peroxidu vo väčšom množstve zabezpečila iba navyše tejto zmesi aj termomechanickú odolnosť nad teplotou tavenia polyméru, charakterizovanú iba 80% deformáciou skúšobných teliesok, zaťažených pri teplote 200°C 20 N/cm². Zmes sa aplikovala na silové káble 1 kV.

Príklad 7

V tomto prípade sa ako plnivo polyetylénu s indexom toku taveniny 20 g/10 minút použili vodivé retortové sadze, z ktorých sa 25 hmotnostných dielov pridalo do 100 hmotnostných dielov polyméru po jeho roztavení na dvojvalci. Táto zmes sa pri teplote 125 °C homogenizovala s 0,5 hmotnostnými dielmi 4,4'-tio-bis-/6-terc.butyl m-krezolu/ a 2,5 hmotnostnými dielmi dikumylperoxidu. Skúšobné telieska pripravené rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch vykazovali nasledovné charakteristiky: merný vnútorný odpor pri teplote 23 °C 5 ohm . cm, indukčná perióda oxidácie pri 180 °C po 100 dňovej expozícii pri teplote 70°C zachovala si východiskovú hodnotu 810 minút a ťažnosť 380 %. Tieto hodnoty ako aj dielektrická a elektrické vlastnosti sa po 10 dňovom starnutí pri 150 °C nezmenili. Materiál sa aplikoval na výrobu polovodivých zmesí pre elektrotechnické účely.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Termooxidačne stabilizovaná polyetylénová zmes, vhodná najmä pre kábelárske účely, kde stabilizátorom je fenolický antioxidant, vyznačujúca sa tým, že zmes obsahuje v pomere na 100 hmotnostných dielov polyetylénu podiel 0,05 - 1,00 hmotnostných dielov nízkomolekulového antioxidantu typu viacjadrového fenolu s terciárnym alkylsubstituentom, výhodne 4,4'-tio-bis-/6-terc.butyl m-krezolu/, alebo tris-/2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl/butánu, ktorý je na polyetyléne fixovaný chemickou väzbou vytvorenou rozpadom peroxidu.

2. Termooxidačne stabilizovaná polyetylénová zmes podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že v pomere na 100 hmotnostných dielov polyetylénu v zmesi obsahuje aj podiel 1 - 100 hmotnostných dielov plniva na báze uhličitanov, kremičitanov alebo sadzí.

3. Spôsob výroby termooxidačne stabilizovanej polyetylénovej zmesi podľa bodu 1, 2, vyznačujúci sa tým, že do polymérnej taveniny sa pri teplote 110 - 130 °C disperguje ako zmesný podiel nízkomolekulový antioxidant typu viacjadrového fenolu s terciárnym alkylsubstituentom, výhodne 4,4'-tio-bis-/6-terc. butyl m-krezol/, alebo tris-/2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl/ bután v množstve 0,05 - 1,00 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polyetylénu, ako aj podiel substituovaného terciárneho alkylperoxidu, výhodne dikumylperoxidu v molárnom pomere 1:10 - 50:1 k množstvu antioxidantu, a zmesné zložky, vrátane prípadného podielu aj plniva sa potom zohrievajú po dobu 0,1 - 80 minút pri teplote 150 - 400 °C.