



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219174

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 17 04 81
(21) (PV 2929-81)

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 01 06 85

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

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby produktov, najmä kábelárskych profilov z chemicky sieťovaného polyetylénu

Vynález je zameraný na odbor elektrotechniky a rieši predovšetkým výrobnú problematiku sil-noprúdových elektrických káblov, kde sa na jadrové profily vytlačaním nanáša peroxidmi sieťovateľná polymérna zmes.

Účelom riešenia je eliminovanie časti prácnej a nákladnej prípravy zosieťovateľnej zmesi s bežne dispergovanými komponentami bez komplikovaných zásahov do výrobného procesu. — Podľa vynálezu sa do produkčného vytlačacieho stroja linky k polyetylénovému granulátu priebežne dávkuje vymedzený 25 až 45 percentný koncentrát špecifikovaného peroxidu v etylénvinylacetátovom kopolyméri a vytvarovaný materiál sa potom zosieťuje za predpísaných podmienok pôsobenia zvýšenej teploty a pretlaku.

Riešenie podľa vynálezu možno využiť v kábelovniach v celom rozsahu vyrábaného sortimentu nízkonapäťových aj vysokonapäťových produktov s izolačnými alebo obalovými vrstvami, resp. i celistvých výrobkov s uplatnením chemicky zosieťovaného polyetylénu.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby produktov, najmä kábelárskych profilov, z chemicky, peroxidom sieťovaného polyetylénu, pripraveného výhodne spôsobmi podľa čs. patentov č. 102 313, 126 092 a autorského osvedčenia č. 205 490, kde sa pritom peroxid do polyetylénu pridáva ako koncentrát priamo do vytlačacieho stroja. Účelom vynálezu je eliminovať z výrobného procesu časť predchádzajúcej prípravy zosieťovateľnej zmesi bežným dispergovaním komponentov, umožniť zjednodušenie a zlacnenie technologického procesu a úsporu energie.

Zosietený polyetylén sa osvedčil okrem iných odborov zvlášť v elektrotechnike, a to predovšetkým ako kvalitný elektroizolačný materiál, vhodný aj pre izoláciu silových káblov, kde poskytuje výrobku zvýšenú prevádzkovú a skratovú zapaľovateľnosť. Takáto izolácia sa bežne zhotovuje vytlačovaním zosieťovateľnej zmesi, obsahujúcej termooxidačné stabilizátory a peroxid, na elektrovodné jadro s nasledujúcim kontinuálnym sieťovaním nanesej vrstvy pri zvýšenej teplote pod tlakom v inertnom prostredí. Pre takýto spôsob výroby technológie sa vychádza z predom pripravenej zosieťovateľnej zmesi obsahujúcej potrebné funkčné komponenty. Jej príprava priamym dávkovaním týchto prísad do produkčného vytlačacieho stroja nie je možná pre ich práškový, resp. kryštalický charakter. Preto táto vyžaduje zvláštny technologický proces, a teda aj separátne, pomerne nákladné ďalšie výrobné zariadenia, ako aj spotrebu energie na tavenie veľkého množstva polyméru, jeho miešania s prísadami, chladenie a granuláciu, čo v konečnom dôsledku cenu materiálu výrazne zdražuje.

V snahe o odstránenie týchto nedostatkov robili sa pokusy zafixovať spomenuté prísady na povrch granúl polyetylénu, za účelom dispergovania komponentov v polymérnej tavenine priamo závitovkou spracovateľského vytlačacieho stroja pri vytlačaní izolácie. Pri týchto pokusoch sa však ukázalo, že potrebné množstvo prísad – vyše 2 hmotnostných percent – na povrchu granúl kvantitatívne neulipne a naviac skladovaním granulátu prísady z neho opadávajú. Okrem toho pomerne nízky bod topenia k tomuto účelu vhodných peroxidov spôsobuje nežiadúce mazanie granulátu, a tým aj jeho prešmykávanie v dopravnej zóne závitovky, a teda tvorbu tzv. mostového efektu a zníženie výtlaku polyméru. Preto možno takýmto spôsobom aditívovať polyetylén iba práškovými antioxidantami s vyšším bodom topenia, ktorých množstvo sa v zosieťovateľnom polyetyléne zvyčajne pohybuje okolo 0,5 hmotnostných percent.

Východiskom z tejto situácie sa ukázalo pridávanie peroxidu v tekutom stave pod tlakom, a to tlakovým dávkovacím čerpadlom priamo do valca závitovky spracovateľského vytlačacieho stroja na začiatku jej kompresnej, prípadne až do plastifikačnej zóny, alebo medzi pracovný valec a krížovú hlavu. Týmto sa síce odstraňujú uvedené nedostatky, ale na druhej strane je potrebné vytlačací stroj

vybaviť pomerne nákladným prídavným tlakovým dávkovacím čerpadlom, adaptovať ho k tomuto účelu, prípadne vybaviť ho aj špeciálnou závitovkou alebo miešacím torpédom. Ďalšou podstatnou nevýhodou takéhoto riešenia je i zvýšenie pracovnej rizikovosti, vyplývajúcej zo skutočnosti, že tu treba používať peroxidy, ktoré sú prchavé tekutiny so značne vysokým tlakom nasýtených pár, čo potom v dôsledkoch vyžaduje zvláštnu opatrnosť a mimoriadne opatrenia pri manipulácii s nimi a ich skladovaní.

U beztlakovo sieťovateľných polyetylénových výrobkov je známy aj spôsob, pri ktorom treba použiť špeciálne, zvlášť pre tento účel pripravované taveninové koncentráty, ktoré sa tu priebežne zhotovujú a dávkujú pri vytlačaní ako vákuovo odplyňované prísady zmesného polymérneho nosiča s peroxidom. – Pre výrobu kvalitatívne náročných elektrotechnických produktov, najmä vysokonapäťových silnoprúdových a špeciálnych káblov, technológia beztlakového sieťovania polyetylénu peroxidmi nie je použiteľná. Je tu značná rizikovosť vzniku dutín v materiáli, ku ktorému dochádza v dôsledku rozpínania produktov rozpadu peroxidu pri zvýšených teplotách, čo potom prakticky znemožňuje získanie monolitnej, bezdefektnej izolačnej vrstvy z polymérneho materiálu. Odhliadnuc od technických aj ekonomických nevýhod takéhoto riešenia, v prípade technológie tlakového sieťovania analogická aplikácia by bola nevýhodná a výsledky negatívne už i z toho dôvodu, že produkty pripravované za vákua a zvlášť z polyetylénu alebo kopolymérov etylénu s nepolárnym komonomérom, sú kompozične vždy nestabilné, len obmedzené sú skladovateľné a použiteľné a okrem toho v dôsledku odštepovania peroxidu od nosiča neumožňujú dosiahnuť ani potrebnú homogénnu dispergáciu zosieťovacieho činidla v polyetyléne a ani jeho požadovanú presnú koncentráciu.

Nevýhody doterajšieho stavu sa odstraňujú podľa vynálezu riešením, ktorého podstata spočíva v tom, že v množstve 2 až 8 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polyetylénu sa do vytlačanej polymérnej zmesi pridáva peroxid formou granulovaného koncentráta v etylénvinylacetátovom kopolyméri s obsahom 25 až 45 hmotnostných percent peroxidu s bodom topenia 35 až 45 °C, pričom tento zmesný podiel sa do vytlačanej polymérnej zmesi dávkuje alebo kontinuálne, napríklad do násypky produkčného vytlačacieho stroja objemovým alebo vážkovým dávkovačom, alebo sa pridáva diskontinuálnym spôsobom tak, že sa najskôr zmieša s polyetylénovým granulátom, napríklad v ramenovej miešačke a získanou zmesou sa plní násypka vytlačacieho stroja, potom sa polymérna zmes tepelne tvaruje a výrobok sa zosieti pri teplote 180 až 400 °C a pretlaku najmenej 0,5 MPa. Vymedzený peroxidový koncentrát v etylénvinylacetátovom kopolyméri sa dávkuje alebo k polyetylénovému granulátu už obsahujúcemu antioxidanty, alebo sa pridáva k po-

lyetylénovému granulátu spolu s práškovými prísadami antioxidantov, ktoré sa pri teplote okolia, alebo pri teplote až 55 °C miešaním fixujú na povrchu polyetylénového granulátu, prípadne sa pridáva k polyetylénovému granulátu spolu s koncentrátom antioxidantov a do vytlačacieho stroja sa dávkuje ako predzmes z týchto zložiek.

Výhodnou konkretizáciou je riešenie, kde pre účely priameho dávkovania peroxidu do produkčného vytlačacieho stroja sa použije za bežných podmienok zhotovený koncentrát peroxidu v etylénvinylacetátovom kopolyméri, ktorý možno bežne skladovať a aplikovať v granulovanej forme. Možno ho dávkovať buď kontinuálne, a to priamo do násypky produkčného vytlačacieho stroja objemovým alebo vážkovým dávkovačom, alebo diskontinuálne, t. j. zamiešaním koncentráту peroxidu k polyetylénovému granulátu napr. v ramenovej miešačke. Takto zhotovená zmes sa potom voľne dávkuje do násypky vytlačacieho stroja, spracováva sa vytlačaním do tvaru nanášanej vrstvy alebo tvaru profilového výrobku a vytvarovaný materiál sa následne zosieťuje pôsobením zvýšenej teploty potrebnej na rozpad použitého typu peroxidu a za pretlaku najmenej 0,5 MPa. Pri takomto spôsobe dávkovania peroxidu do zosieťovateľnej zmesi dochádza v závitovke vytlačacieho stroja k potrebnému stupňu dispergácie v tavenine polyetylénu, čoho dôkazom je dosiahnutie predpísanej hodnoty termomechanickej odolnosti zosieteného materiálu, napríklad káblovej izolácie po jej celej dĺžke, pri súčasnom zachovaní aj požadovanej termooxidácie stability. — Aplikácia takéhoto postupu umožňuje teda pri docelení vysokých kvalitatívnych ukazovateľov u výrobkov ako sú káble, izolované vodiče, rúrky, profily a pod. zo zosieteného polyetylénu, dosahovať významné zníženie prácností procesu výroby pri súčasnej úspore výrobných nákladov a energie. V káblovníach možno pri tomto spôsobe výhodne využiť doterajšie bežné linky na výrobu káblov používané pri aplikácii zosieteného polyetylénu. Pri uplatnení riešenia podľa vynálezu sa nevyžadujú nákladné prídavné zariadenia alebo úpravy a ani zvláštne prispôbenie výrobných technológií.

Príklad 1

K 100 g polyetylénu s indexom toku taveniny 2 g/10 min sa v ramenovej miešačke pridalo 7 kg granulátu peroxidového koncentrátu, obsahujúceho 40 percent dikumylperoxidu a 60 percent etylénvinylacetátového kopolyméru a 0,55 kg zmesi práškových antioxidantov pozostávajúcej zo 63,5 percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc. butylfenolu) a 36,5 percent polymerizovaného 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolínu, potom sa pridané komponenty miešali pri teplote okolia po dobu 3 minút. Získaná zmes sa priamo použila na vytlačanie izolácie žily 1 kV kábla s hliníkovým kruhovým jadrom prierezu 25 mm² a hrúbkou steny izolácie 1 mm. Na výrobu sa použil vytlačací stroj s priemerom závitovky 120 mm, L/D = 24,

pracovalo sa pri teplote taveniny 125 °C a rýchlosti odťahu 40 m/min. Zosieťovanie vytlačanej izolácie sa uskutočňovalo kontinuálne v refazovke v dusíkovej atmosfére pod tlakom 0,8 MPa. Takto zhotovená izolácia vykazovala po zosietení po celej dĺžke termomechanickú odolnosť charakterizovanú hodnotou 95 ± 10 % deformácie pri tepelnom zaťažení meranom na skúšobných vzorkách podľa IEC publ. 540, pri menšom ako 25 percentnom poklese ťažnosti po 10 dňovom starnutí pri teplote 150 °C.

Príklad 2

Postupovalo sa rovnako pri príprave zmesi a výrobe žily kábla ako v príklade 1 a použili sa i rovnaké suroviny, s výnimkou peroxidového koncentrátu, ktorý v tomto prípade obsahoval miesto dikumylperoxidu bis-/terc. butylperoxydiizopropyl/benzén, a to v množstve 4,5 kg peroxidového koncentrátu na 100 kg polyetylénu. Termomechanická odolnosť izolácie charakterizovaná skúškou podľa IEC publ. 540 dosahovala hodnotu 90 ± 10 percent pri súčasne vyhovujúcej odolnosti proti tepelnému starnutiu.

Príklad 3

Zosieťovateľná zmes pre účel zhotovenia izolácie 22 kV káblov typu AXEKC 1 × 185 mm² pozostávala zo 100 kg polyetylénu s indexom toku taveniny (2 g/10 min, 4,7 kg 40-percentného koncentrátu dikumylperoxidu v etylénvinylacetátovom kopolyméri a 0,25 kg 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc. butylfenolu). Po trojminútovom miešaní týchto zložiek v ramenovej miešačke sa zo získanej zmesi vytlačala izolácia o hrúbke steny 6 mm pri odťahovej rýchlosti 6 m/min a inak za rovnakých technologických podmienok ako v príklade 1. — Vzorky izolácie zhotovené z jej vnútornej vrstvy vykazovali po celej skúšobnej dĺžke termomechanickú odolnosť, meranú podľa IEC publ. 540, v rozmedzí 100–115 % pri požadovanej odolnosti proti tepelnému starnutiu.

Bod topenia aplikovanej dikumylperoxidovej zložky v tomto príklade 3 ako aj v príklade 1 bol pritom 38 °C. — V príklade 2 použitý bis-/terc. butylperoxydiizopropyl/benzén mal oproti tomu bod topenia 43 °C. — Možno uviesť, že v danej súvislosti ďalšími vhodnými typmi peroxidov pre navrhnutý spôsob riešenia sa okrem iných javia i napríklad terciárny butylkumylperoxid, 2,5-dimetyl-2,5-di-terc. butylperoxyhexán, resp. 2,5-dimetyl-2,5-di-terc. butylperoxyhexán.

Riešenie podľa vynálezu možno bezprostredne využiť predovšetkým v kábelovníach, a to prakticky s možnosťou uplatnenia riešenia v celom rozsahu vyrábaného sortimentu produktov s izolačnými alebo obalovými vrstvami, resp. i celistvých výrobkov z chemicky zosieteného polyetylénu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby produktov, najmä kábelárskych profilov z chemicky sietovaného polyetylénu.

nu, vytlačáním a tlakovým sietovaním polymérnej zmesi peroxidom, ktorý sa dávkuje do vytlačacieho stroja, vyznačujúci sa tým, že v množstve 2 až 8 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polyetylénu sa do vytlačanej polymérnej zmesi pridáva peroxid formou granulovaného koncentrátu v etylévinylacetátovom kopolyméri s obsahom 25 až 45 hmotnostných percent peroxidu s bodom topenia 35 až 45 °C, pričom tento zmesný podiel sa do vytlačanej polymérnej zmesi dávkuje alebo kontinuálne, alebo sa pridáva diskontinuálnym spôsobom tak, že sa najskôr zmieša s polyetylénovým granulátom.

2. Spôsob výroby produktov, najmä kábelárskych profilov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že peroxidový koncentrát v etylévinylacetátovom kopolyméri sa dávkuje k polyetylénovému granulátu, ktorý už obsahuje antioxidanty.

3. Spôsob výroby produktov, najmä kábelárskych profilov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že peroxidový koncentrát v etylévinylacetátovom kopolyméri sa k polyetylénovému granulátu dávkuje spolu s práškovými prísadami antioxidantov, ktoré sa fixujú na povrchu polyetylénového granulátu miešaním pri teplote okolia alebo teplote až 55 °C.

4. Spôsob výroby produktov, najmä kábelárskych profilov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že peroxidový koncentrát v etylévinylacetátovom kopolyméri sa k polyetylénovému granulátu pridáva spolu s koncentrátom antioxidantov a do vytlačacieho stroja sa dávkuje ako predzmes z týchto zložiek.