



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

241570
(11) (B1)

(22) Prihlášené 19 03 84
(21) (PV 1938-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 5/14
C 08 L 23/08
//C 08 L 31/4
C 08 L 33/08

(40) Zverejnené 22 03 85

(45) Vydané 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

RADO RUDOLF ing. DrSc.; HORNÍKOVÁ TATIANA ing.;
MÁJEK STANISLAV ing.; ŠIMUNKOVÁ DAGMAR ing. CSc.;
ZELEŇÁK PAVEL ing., BRATISLAVA

(54) Sieťovateľná polymérna zmes

1

2

Vynález sa týka odboru elektroizolačných materiálov pre kábelársky priemysel. Vynálezom sa rieši výroba izolačných a polovodivých materiálov pre vn káble, schopných sieťovania pod teplotou tavenia polyméru.

Podstatou vynálezu je aplikácia peroxidu s polčasom rozpadu 2 až 20 h. pri teplote 100 °C, ktorý u kopolymérov etylénu so zníženou teplotou tavenia umožňuje realizovať jednak bezpečnú prípravu a spracovanie sieťovateľnej zmesi, jednak jej sieťovanie pri teplotách 80 až 100 °C, a to aj v prípade, keď tieto zmesi obsahujú hydrofilné plnivo.

Vynález sa týka polymérnych zmesí sieťovateľných pod teplotou tavenia polyméru pomocou peroxidov ako sieťovacích činidiel vo vode v blízkosti jej bodu varu. Riešenie podľa vynálezu umožňuje prípravu neplnených polymérnych zmesí, ako aj zmesí obsahujúcich vodivé sadze, sieťovateľných bez nákladných prídavných zariadení.

Pri súčasnej výrobe silových káblov sa ako izolačný materiál stále viac presadzuje zosietený polyetylén pre svoju zvýšenú termoeleasticitu, ktorá umožňuje zvýšiť trvalú a skratovú zaťažiteľnosť izolácie. Aby sa dala využiť zvýšená tepelná odolnosť takejto izolácie, sú uvedenej požiadavke prispôbené aj polovodivé materiály pre tienenie elektrovodivého jadra a izolácie, ktoré musia byť rovnako sieťovateľné ako izolačný materiál. Keďže tieto polovodivé zmesi obsahujú pomerne veľké množstvo sadzí so značným stužujúcim účinkom, pre ich prípravu, výhodnejšie než polyetylén, sa uplatnili plastickejšie polyméry, a to kopolyméry etylénu s vinylacetátom, alebo etylakrylátom či butylakrylátom. Samotné sieťovanie funkčných vrstiev žíl káblov prebieha v nadväznosti na proces ich vytlačania kontinuálne v sieťovacej rúre o dĺžke 100 m i viac, v ktorej pri teplote nad 200 °C dochádza k rýchlemu rozkladu peroxidu a k požadovanému zosieteniu materiálov. V rúre musí byť pretlak min. 0,5 MPa, čím sa zabráňuje tvorbe dutín v dôsledku tlaku pár rozkladných splođín peroxidu vytvárajúcich sa pri značne vysokých teplotách. Priemyselné využitie modifikácie termomechanických vlastností polyetylénu sieťovaním teda vyžaduje značné investičné náklady, ako aj prácnosť a energetickú náročnosť procesu, čo zvyšuje cenu produktu. Ekonomické hľadisko teda výrazne vplýva na využitie výhodných vlastností zosieteného polyetylénu a obmedzuje rozvoj jeho aplikácie. Za účelom zjednodušenia technologického procesu bol vyvinutý postup sieťovania polyetylénu, založený na iniciácii rozkladu peroxidu účinkom elektromagnetického poľa s ultravysokou frekvenciou. Proces prebieha v sieťovacej rúre dĺžky podstatne kratšej než v predchádzajúcom prípade (cca 40 m). Vložená energia sa tu už selektívnejšie spotrebuje na vyvolanie rozpadu peroxidu, a teda odpadá proces ohriatia polyméru na relatívne vysokú teplotu a jeho následné ochladenie, v dôsledku čoho je aj zariadenie jednoduchšie a hospodárnejšie.

Ďalším zjednodušením technológie sieťovania polyetylénu je spôsob, u ktorého sa odstránila sieťovacia rúra úplne. Sieťovanie tu prebieha diskontinuálnym procesom, pôsobením 80 až 100 °C teplej vody na vytváraný výrobok. Ide o tzv. silánové sieťovanie v prostredí vody, kde radikálovou reakciou sa vinylalkoxysilán naštepí na polyetylénové reťazce a v prítomnosti organokovového katalyzátora a účinkom vody sa vytvoria siloxánové priečne väzby. Výhodou tohto

postupu je výrazné zníženie investičných a energetických nákladov. Vzhľadom na to, že voda tu nevystupuje len ako ohrievacie médium, ale sa tiež aktívne zúčastňuje vlastnej chemickej reakcie, závisí doba sieťovania od rýchlosti difúzie vody do polyméru, t. j. v značnej miere od hrúbky sieťovanej vrstvy. Ďalším nedostatkom tohto postupu, najmä z hľadiska využitia v kábelárskom priemysle, je skutočnosť, že ho nemožno použiť pre sieťovanie polovodivých alebo iných plnených polymérov. Za prítomnosti plniva totiž silanolové skupiny už nekondenzujú navzájom, ale prednostne s povrchovou vlhkosťou, resp. s hydroxylovými skupinami plniva, takže v tomto prípade sa nevytvárajú želané priečne väzby, ale väzby medzi polymérom a plnivom. Z uvedeného dôvodu nie je tento spôsob v dosiaľ známej podobe použiteľný, napríklad pre sieťovanie funkčných vrstiev žíl vysokonapäťových káblov, ktorých konštrukcia zahŕňa polovodivé tienenie plnené sadzami.

Nevýhody doterajšieho stavu odstraňuje riešenie podľa vynálezu, pri ktorom ako sieťovacie činidlo pre polymérne zmesi plnené alebo neplnené, obsahujúce kopolymér etylénu s 5 — 30 % hmot. polárneho monoméru, sa použije peroxid s polčasom rozpadu 2 až 20 hodín pri 100 °C. Toto umožňuje realizovať sieťovanie polyméru vo vodnom kúpeli pod teplotou tavenia polyméru, t. j. pri 80 až 100 °C. Sieťovací čas za týchto podmienok je 10 až 200 hodín a závisí iba od teploty a nie od hrúbky sieťovanej vrstvy. Dosahovaný sieťovací efekt nie je pritom negatívne ovplyvnený ani prítomnosťou hydrofilného plniva.

Pre uplatnenie takéhoto typu diskontinuálnej technológie sieťovania všetkých funkčných vrstiev žíl celoplastových vysokonapäťových káblov sa výhodne použil kopolymér etylénu s vinylacetátom alebo etylakrylátom resp. butylakrylátom, s obsahom polárneho komonoméru 5 až 30 % hmot., s prídavkom 0,1 až 1,0 % hmot. fenolických alebo aminických antioxidantov, ako je výhodne 4,4'-tiobis-(3-metyl-6-terc.butylfenol), resp. polymerizovaný 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochínolín. Prípadné množstvo vodivých sadzí s merným povrchom 150 až 1 500 m²/g v polyméri je 10 až 50 hmotnostných percent. Na rozvoj sieťovacej reakcie sa výhodne použije 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexán v množstve 1 až 5 hmotnostných dielov kopolyméru, príp. aj s prídavkom 0,1 až 1,0 hmotnostných percent triallylkyanurátu.

Táto polymérna zmes sa výhodne sieťuje vo vodnom kúpeli pri teplote blízko 100 °C po dobu 10 až 50 h nezávisle od hrúbky sieťovanej vrstvy. Spracovateľská bezpečnosť zmesi pri 110 °C daná hodnotou Mooney je minimálne 45 min.

Za daných podmienok sa dosahuje stupeň zosietenia, vyjadrený hodnotou deformácie,

pri teplote 200 °C a mechanickom zaťažení 20 N/cm² pod 175 %, a odolnosť proti termooxidačnej deštrukcii, pri ktorej zmena ťažnosti po 7-dňovom starnutí pri 150 °C neprekročí dovolenú odchýlku ± 25 % z východiskovej hodnoty.

Sieťovateľné zmesi pripravené podľa vynálezu možno aplikovať buď na zhotovenie iba polovodivých tienení žíl vysokonapäťových káblov, ktorých izoláciu tvorí silánom sieťovaný polyetylén a všetky vrstvy sieťovať v jednej technologickej operácii v teplej vode alebo tiež sieťovať všetky tri funkčné vrstvy, t. j. polovodivé tienenie jadra a izolácie, ako aj izoláciu samotnú.

Nasledujúce príklady demonštrujú prípravu polymérnych zmesí a ich charakteristické parametre po sieťovaní v porovnaní so silanylizovaným polyetylénom sieťovaným za rovnakých podmienok.

Príklad 1

K roztavenému etylénvinylacetátovému kopolyméru s obsahom 7,5 hmotnostných percent vinylacetátu sa pridá 0,35 hmotnostných percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu) a 0,15 hmotnostných percent polymerizovaného 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolínu, zmes sa homogenizuje 4 min. pri teplote 105 až 110 °C na dvojvalci s frikciou valcov 1,25 : 1 a následne po pridaní 4 hmotnostných percent 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu rozpusteného v kvapalnom flegmatizačnom činidle sa domieša ďalšie 3 min. Hodnota Mooney pripravenej zmesi, vyjadrujúca jej spracovateľskú bezpečnosť pri 110 °C je 49 min. Z tejto zmesi sa lisovali doštičky s hrúbkou 0,8 až 1 mm postupným roztláčaním materiálu pri teplote 100 až 110 °C na max. tlak 20 MPa, po dosiahnutí ktorého sa výlisok ihneď ochladzoval. Sieťovanie skúšobných teliesok sa realizovalo vo vodnom kúpeli s teplotou 98 ± 2 °C po dobu 70 hod. Deformácia zosietenej vzorky zaťaženej 20 N/cm² pri teplote 200 °C dosahovala 145 % a pôvodná ťažnosť 517 % poklesla po 7 dňovom starnutí v teplovzdušnej sušiarňi pri 150 °C na 505 %.

Príklad 2

Tu sa použili rovnaké zložky sieťovateľnej zmesi a rovnaký pracovný postup ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že antioxičný systém obsahoval 0,35 hmotnostných percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu) a 0,2 hmotnostných percent polymerizovaného 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolínu, pričom 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu sa pridalo 3,5 hmotnostných percent. Hodnota Mooney bezpečnosti pri 110 °C bola 47 min, jej deformácia pri mechanickom a tepelnom zaťažení po 45 hod sieťovaní vo vode teplej 98 ± 2 °C 120 % a ťažnosť 515 % vzrástla po skúške starnutia na 554 %.

Príklad 3

Rozdiel v porovnaní s predchádzajúcim príkladom tu spočíval iba v sieťovacom systéme, ktorý pozostával z 2 hmotnostných percent 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu a 0,3 hmotnostných percent trialkylcyanurátu zakotveného na 30 hmotnostných percent inertného nosiča, pridaného k zmesi vo fáze dávkovania peroxidu. Bezpečnosť Mooney tu dosahovala 56 min pri 110 °C, deformácia zmesi sieťovanej po 25 h za rovnakých podmienok ako predtým bola 110 °C a ťažnosť vzrástla z pôvodnej hodnoty 457 % na 476 % po starnutí. Rovnaký stupeň zosietenia sa tu dosiahol aj po 200 h temperovaní skúšobných teliesok vo vode teplej 81 ± 3 °C. Nezávislosť sieťovacieho času od hrúbky doštičky vyplýva zo skutočnosti, že po 25 h temperovaní pri 98 ± 2 °C sa dosiahla deformácia pri mechanickom a tepelnom zaťažení v rozsahu 105 až 117 % aj u vzoriek hrúbky 5 a 8 mm, teda prakticky rovnaká ako aj u vzorky s hrúbkou 0,8 až 1,0 mm.

Sieťovanie silanylizovaného polyetylénu katalyzované 0,05 hmotnostných percent dibutylcindilaurátu vyžadovalo však pri tejto teplote a rovnakom skúšobnom teliesku hrúbky 5 mm 35 h a 8 mm až 80 h.

Príklad 4

Rovnakým postupom prípravy vzoriek a ich testovaním ako v príklade 1 sa zhotovila sieťovateľná zmes, ktorá obsahovala kopolymér etylénu so 7,5 hmotnostných percent vinylacetátu a nasledovné funkčné prísady: 0,35 hmotnostných percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu), 0,2 hmotnostných percent polymerizovaného 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolínu, 2,2 hmotnostných percent trialkylcyanurátu. Sieťovateľná zmes tejto skladby dosahovala 54 min bezpečnosť Mooney pri 110 °C a po 24 h sieťovaní vo vode teplej 98 ± 2 °C bola odolnosť skúšobných teliesok proti deformácii pri mechanickom a tepelnom zaťažení 90 % a ich odolnosť proti termooxidačnému starnutiu udáva zmena ťažnosti z pôvodných 422 % na 531 % po expozícii. Vhodnosť použitia tohto materiálu ako izolácie vysokonapäťových káblov charakterizuje teplotná závislosť stratového činiteľa, ktorá má nasledovný priebeh:

0,0045 pri -40 °C,
0,0062 pri -20 °C,
0,0035 pri 0 °C,
0,0015 pri 23 °C,
0,0003 pri 50 °C,
0,0001 pri 70 °C a
0,00001 pri 90 °C.

Príklad 5

Tu bol použitý etylénetylakrylátový kopo-

lymér s obsahom 18 hmotnostných percent etylakrylátu, do ktorého sa okrem antioxidantu a peroxidu v predradenom procese počas 10 minút pri teplote 120 °C zamiešalo 36 hmotnostných percent vodivých sadzí s merným povrchom 200 m²/g a po ochladení zmesi na teplotu 105 až 110 °C sa postupom ako v príklade 1 pridalo 0,35 hmotnostných percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu) a 2,3 hmotnostných percent 1,1-di-terc.-butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu. Postup prípravy testovacích teliesok, ako aj ich skúšania bol rovnaký ako v príklade 1. Spracovateľská bezpečnosť Mooney sieťovateľnej zmesi bola 66 minút pri 110 °C. Vzorky sa sieťovali 48 hodín vo vode pri 98 ± 2 stup. Celsia, po čom dosiahli stupeň zosietenia charakterizovaný hodnotou deformácie pri mechanickom a tepelnom zaťažení 77 %, merný vnútorný odpor 0,2 ohm.m pri 23 °C a odolnosť proti termooxidačnému starnutiu po 7 dňoch pri 150 °C, charakterizovaná zmenou ťažnosti zo 186 % na 215 %.

Príklad 6

Pri príprave polovodivej sieťovateľnej zmesi, ako aj jej sieťovaní a testovaní sa postupovalo ako v predchádzajúcom príklade, len s tým rozdielom, že zložky zmesi tu tvorili etylénbutylakrylátový kopolymér obsahujúci 22 hmotnostných percent butylakrylátu, 24 hmotnostných percent vodivých sadzí s merným povrchom 430 m²/g, 0,35 hmotnostných percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu) a 2,5 hmotnostných percent 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu. Spracovateľská bezpečnosť Mooney pri 110 °C dosahovala 62 minút, hodnota deformácie teliesok sieťovaných 35 hodín vo vode pri 98 ± 2 °C 85 %, merný vnútorný odpor 0,3 ohm.m pri 23 °C a zmenu ťažnosti pri termooxidačnom starnutí zo 160 % na 183 %.

Príklad 7

Pri nezmenenom pracovnom postupe polovodivú zmes tu tvorili etylénvinylacetátový kopolymér so 14 hmotnostných percent vinylacetátu, 15,5 hmotnostných percent polovodivých sadzí s merným povrchom 1 100 metrov²/g, 0,5 hmotnostných percent 4,4'-tio-

-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu) a 2,4 hmotnostných percent 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu. Sieťovateľná zmes mala Mooney bezpečnosť 56 minút pri 110 °C a po 50 h. sieťovaní vo vode pri 98 ± 2 °C dosahovala 60% deformáciu pri mechanickom a tepelnom zaťažení, 0,3 ohm . m merný vnútorný odpor pri 23 °C a pokles ťažnosti z 306 % na 264 % po termooxidačnom starnutí.

Príklad 8

Pri uplatnení taktiež nezmeneného pracovného postupu tu polovodivá zmes pozostávala z etylénvinylacetátového kopolyméru so 7,5 hmotnostných percent vinylacetátu, 17 hmotnostných percent vodivých sadzí merného povrchu 1 100 m²/g, 0,5 hmotnostných percent 4,4'-tio-bis-(3-metyl-6-terc.butylfenolu), 0,35 hmotnostných percent polymerizovaného 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolínu a 2,7 hmotnostných percent 1,1-di-terc.butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexánu. Mooney bezpečnosť sieťovateľnej zmesi pri 110 °C bola 68 minút a po 24 hodinách sieťovaní vo vode pri 98 ± 2 °C vykazovala tieto určujúce charakteristiky: Deformácia pri mechanickom a tepelnom zaťažení 91 %, merný vnútorný odpor 0,2 ohm . m pri 23 °C a zmena ťažnosti z 237 % v pôvodnom stave na 220 % po termooxidačnom starnutí.

Skúšobné telieska pripravené zo silanylizovaného polyetylénu, ku ktorému sa pridalo 0,1 hmotnostných percent dibutylcín-dilaurátu, ako aj rovnaké množstvá tu uvedených sadzí a sieťované za opísaných podmienok vo vode nevykazovali pri 200 °C žiadnu odolnosť proti deformácii pri zaťažení 20 N/cm².

Riešenie podľa vynálezu umožňuje technicky a ekonomicky veľmi výhodným spôsobom realizovať výrobu vysokonapäťových káblov so zosietenými funkčnými vrstvami žíl. Využitie riešenia podľa vynálezu je možné a uskutočniteľné ako u výrobcov kopolymérov etylénu pri ich zhodnocovaní aditívaciou potrebnými prísadami na sieťovateľnú zmes, tak aj u výrobcov káblov pri procese sieťovania plastických vrstiev zhotovených žíl.

PREDMET VYNÁLEZU

Sieťovateľná polymérna zmes obsahujúca kopolymér etylénu s 5 až 30 % hmotnostnými polárneho monoméru zvoleného zo skupiny zahrňujúcej vinylacetát a alkylestery kyseliny akrylovej, ako etylakrylát a butylakrylát, 1 až 5 hmotnostných %, vzhľadom na polymérnu zmes, peroxidu a prípadne aj

vodivé sadze s merným povrchom 150 až 1 500 m²/g, v množstve 10 až 50 % hmotnostných, vzhľadom na polymérnu zmes, vyznačujúca sa tým, že ako peroxidickú zložku obsahuje peroxid s polčasom rozpadu 2 až 20 hodín pri 100 °C, výhodne 1,1-di-terc.-butylperoxy-3,3,5-trimetylcyklohexán.