



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

205 707

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 07 02 79

(21) PV 836-79

(51) Int. Cl.³ C 08 J 9/06
C 08 L 23/06

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 09 83

(75)

Autor vynálezu: ŠIMÚNKOVÁ DAGMAR ing.CSc., ZELENÁK PAVOL ing.,
RADO RUDOLF ing. DrSc., a GÁL EGON ing., BRATISLAVA

(54) Termooxidačne stabilizovaný rozvetvený polyetylén ľahčený
rozpádovými splodinami termoreaktívneho nadúvadla

1

Predmetom vynálezu je chemicky ľahčený rozvetvený polyetylén, stabilizovaný proti termooxidačnej deštrukcii. Účelom vynálezu je riešenie, kde sú eliminované možnosti vzájomných nepriaznivých reakcií východiskových látok a interakcií radikálových splodín rozpadu termoreaktívnej komponenty s antioxidantom, prejavujúce sa negatívnym vplyvom nadúvadla na termooxidačné starnutie polyméru. Riešenie má umožniť produkciu a aplikáciu vhodných ľahčených materiálov uvedeného typu, hlavne v odbore výroby a použitia elektrických vodičov a káblov s izoláciou z rozvetveného ľahčeného polyetylénu, kde okrem elektrických vlastností má významnú úlohu aj termooxidačná stabilita pri zvýšených teplotách.

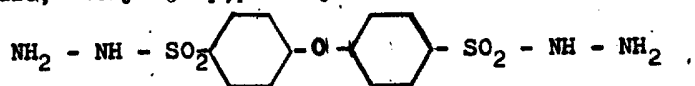
Polyetylén je materiál s veľmi dobrými elektrickými a mechanickými vlastnosťami, ľahko sa spracováva a má pomerne nízku cenu, jeho uplatnenie v elektrotechnike, najmä v kábelárstve je preto veľmi široké. Rozvetvený polyetylén má nízky činiteľ dielektrických strát s veľmi malou závislosťou od frekvencie, preto vo významnej miere splňuje funkciu vhodného dielektrika u vysokofrekvenčných vodičov a káblov. Pre zlepšenie prenosových vlastností u takýchto výrobkov sa často vyžaduje materiál, ktorý má zníženú permitivitu dielektrika. Túto vlastnosť možno dosiahnuť napríklad plnením takéhoto materiálu vzduchom, teda jeho ľahčením, v optimálnych prípadoch až približne na jednu polovinu z východiskovej objemovej hmotnosti polyméru. Ľahčenú izoláciu, ktorá sa na elektrovodné jadro nanáša technológiou vytlačovania, v prípade polyetylénu možno získať najvýhodnejšie aplikáciou zmesi

205 707

s obsahom termoreaktívnych látok, ktoré tepelným rozpadom produkujú plyny, nadúvajúce taveninu.

U polyetylénov ľahčených chemickou cestou a obsahujúcich aj antioxidanty, vyskytujú sa však závažné ťažkosti vzhľadom na termoreaktívnu povahu nadúvadiel. Predovšetkým tu nemožno vôbec používať zmesi s podielom aminových antioxidantov, pretože v ich prítomnosti dochádza k oxidoredukčnej premene nadúvadla na takú formu, ktorá tepelným rozpadom už nevytvorí plynné splodiny v materiáli. Obsah fenolických antioxidantov v zmesi síce nevedie k úplnej deaktivácii nadúvadla, ale závažné nedostatky sa tu prejavujú v dôsledku toho, že reakciou radikálových splodín rozkladu nadúvadla s antioxidantom sa v podstatnej miere paralyzuje ich stabilizačná účinnosť v materiáli. Za účelom dosiahnutia požadovanej životnosti takéhoto ľahčeného polyméru pri tepelnom namáhaní je treba podiel antioxidantu v zmesi predávkovať tak, aby materiál obsahoval až niekoľkonásobok obvyklého množstva. Ovšem použitie takýchto zmesí s vysokými koncentráciami fenolických antioxidantov, ktorých rozpustnosť v polyméri je značne obmedzená, je veľmi nevýhodné. Dochádza totiž k migrácii antioxidantu z polyméru, čím tento postupne stráca svoju termooxidačnú stabilitu, a u takéhoto materiálu sa potom už ani zďaleka nedosahujú požadované a potrebné vlastnosti.

Nevýhody doterajšieho stavu sa podľa vynálezu odstraňujú riešením, kde zmesnou zložkou polyetylénu je v tavenine polyméru dispergovaný podiel 0,3 až 3 hmotnostných % nadúvadla, ktorým je p,p'-oxy-bis/benzénsulfonylhydrazid/



spolu s podielom 0,05 až 0,5 hmotnostných % fenolického antioxidantu s hydroxylovou skupinou stericky chránenou v o-polohe k nej umiestneným terciárnym butylom, napríklad s podielom 2,2'-tiodietyl-bis-[3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl/propionátu], 4,4'-tio-bis-6-/terc.butyl-m-krezolu/, alebo tetrakis-/metylén-3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl-propionát//metánu.

V zmesi s navrhnutými zložkami a podielmi nedochádza k interakcii ani východiskových látok ani ich rozkladných splodín, a preto sa antioxidant zo zmesi nevyčerpá pri rozpade nadúvadla. Rozkladné splodiny nadúvadla tu navyše vytvárajú s antioxidantom synergickú zmes, ktorej pôsobenie sa prejavuje veľmi výhodným, t.j. dvojnásobným až štvornásobným vzrastom účinnosti antioxidantu. Tento synergický účinok je tu dokonca obojstranný, pretože v rovnakom smere sa prejavuje aj vzhľadom k zvýšeniu účinnosti nadúvadla, t.j. o 20 až 30 %. Na fyzikálne vlastnosti ani na spracovateľnosť polyméru dané riešenie nemá negatívny vplyv a neovplyvňuje sa ani možnosť používania obvyklých a iných prísad, pokiaľ tieto sú inertnej povahy.

Blížšie údaje a podmienky, týkajúce sa prípravy a získania termooxidačne stabilizovaného, chemicky ľahčeného rozvetveného polyetylénu, sú v nasledujúcich príkladoch, ktorými sa podstata riešenia podľa vynálezu konkretizuje. Rozvetveným polyetylénom sa pritom v súlade s ČSN 64 3010, odstavec 1, rozumie vymedzený typ nízko hustotného homopolyméru, vyro-

beného vysokotlakovou polymerizáciou.

Príklad 1

Polyetylén, na ktorom sa demonštrujú riešenie a dosiahnuté výsledky stabilizácie voči termooxidačnej deštrukcii u chemicky ľahčeného materiálu, má nasledovné charakteristiky: index toku 2,1 g/10 minút, hustotu 0,921 g/cm³ a indukčnú periódu absorpcie kyslíka pri 200 °C pod 0,1 hodín. Pri príprave skúšobných vzoriek sa postupovalo tak, že po roztavení polyetylénu pri teplote 130 °C sa v hnetacej komore Brabenderovho plastografu pridalo 1 % hmotnostné p,p'-oxy-bis-/benzénsulfonylhydrazidu/ a 0,1 % hmotnostné 2,2'-tiodietylbis-[3-/3,5-di-terc.butyl 1-4-hydroxyfenyl/-propionátu] a v miešaní polyméru s prísadami sa pokračovalo 5 minút. Takto získaná zmes sa použila priamo na stanovenie indukčnej periódy absorpcie kyslíka, ktorá pri 200 °C vykazovala hodnotu 1,4 h a po 5 minútovom rozpade nadúvadla pri 160 °C až 5,2 h. Uvedená charakteristika, určená u takto stabilizovaného polyméru, avšak za neprítomnosti nadúvadla dosahovala čas iba 0,9 h. Stupeň ľahčenia polyetylénu opísanej skladby sa určoval z objemovej hmotnosti izolácie hrúbky 1,9 mm, nanesej vytláčaním na medený vodič priemeru 1,1 mm extrúderom so závitkou priemeru 63 mm, L/D 20 pri teplotách pásom valca 120, 140 a 160 °C a hlavy a hubice 140 až 150 °C. Materiál ľahčený za uvedených podmienok mal objemovú hmotnosť 0,552 g/cm³ a za neprítomnosti antioxidantu 0,607 g/cm³.

Príklad 2

Aplikoval sa rovnaký typ polyetylénu a uplatnil sa rovnaký postup prípravy skúšobných vzoriek a ich hodnotenia ako v príklade 1. Do polyetylénu sa primiešalo 1 % hmotnostné p,p'-oxy-bis- benzénsulfohydrazidu, avšak na stabilizáciu polyméru sa použilo 0,2 % hmotnostných 2,2'-tiodietylbis-[3-/3,5 -diterc.butyl-4-hydroxyfenyl/propionátu]. Indukčné periódy absorpcie kyslíka pri 200 °C boli nasledovné: 2,7 h pred ľahčením polyméru 9,9 h po rozpade nadúvadla a 1,9 h za neprítomnosti nadúvadla. Objemová hmotnosť vytlačenej izolácie medeného vodiča predtým uvedených dimenzií bola 0,501 g/cm³.

Príklad 3

Postupovalo sa rovnako ako v predchádzajúcich príkladoch, použili sa rovnaké typy aj množstvá antioxidantu, ale ľahčiteľná polyetylénová zmes obsahovala 1,3 % hmotnostné p,p'-oxy-bis-benzénsulfohydrazidu. Indukčné periódy absorpcie kyslíka pri 200 °C, ktoré sa v tomto prípade namerali boli nasledovné: 2,9 h pred rozpadom nadúvadla, 11,5 h po jeho rozpade a 1,9 h za neprítomnosti nadúvadla. Materiál ľahčený takýmto obsahom nadúvadla mal objemovú hmotnosť 0,442 g/cm³.

Príklad 4

Rovnakým spôsobom ako vo všetkých predchádzajúcich príkladoch sa tu overovala termooxidačná stabilita ľahčeného polyetylénu za použitia 1,5 % hmotnostného p,p'-oxy-bis-benzénsulfohydrazidu ako nadúvadla a 0,25 % hmotnostného 4,4'-tio-bis/6 terc.butyl-m-krezolu/ ako antioxidantu. Indukčná perióda absorpcie kyslíka pri 200 °C bola pre uľahčenie polyetylénu 6,6 h, po rozpade nadúvadla 17,8 h a bez nadúvadla, avšak za prítomnosti anti-

205 707

oxidantu 4,2 h. Objemová hmotnosť ľahčenej izolácie mala hodnotu $0,38 \text{ g/cm}^3$ a bez použitia antioxidantu $0,44 \text{ g/cm}^3$.

Príklad 5

Rozdiel oproti predchádzajúcim príkladom bol v skladbe ľahčiteľnej zmesi, ktorá obsahovala 0,8 % hmotnostných p,p'-oxy-bis-benzénsulfohydrazidu a 0,15 % hmotnostných tetrakis-[metylén-3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionát] metánu. Termooxidačná stabilita zmesi charakterizovaná indukčnou periódou absorpcie kyslíka pri 200°C bola u neľahčeneho polyméru 2,5 h, po rozpade nadúvadla 8,8 h a za neúčasti nadúvadla 2,1 h. Ľahčená izolácia dosahovala objemovú hmotnosť $0,64 \text{ g/cm}^3$, resp. $0,70 \text{ g/cm}^3$ za neprítomnosti antioxidantu.

Úprava zložiek u polyméru riešením podľa vynálezu, prejaví sa v každom prípade veľmi pozitívnym vplyvom na dosiahnutie výhodných elektrických aj mechanických vlastností a vhodne eliminuje doterajšie nedostatky. Uplatnenie tohto riešenia nevyžaduje pritom ani zvláštne výrobné zariadenia a ani nie je spojené so sťažením technologického procesu pri výrobe a pri spracovaní, resp. aplikácii polyméru, čím sú dané vhodné podmienky pre bezprostredné využitie hlavne v odbore kábelárskeho priemyslu a súbežne aj u producentov a dodávateľov týchto materiálov priamo.

P r e d m e t v y n á l e z u

Termooxidačne stabilizovaný rozvetvený polyetylén, ľahčený rozpadovými splodinami termoreaktívneho nadúvadla, vhodný pre vysokofrekvenčné elektrotechnické a kábelárske účely, vyznačujúci sa tým, že zmesnou zložkou polyetylénu je v tavenine polyméru dispergovaný podiel 0,3 až 3 hmotnostných % nadúvadla, ktorým je p,p'-oxy-bis-/benzénsulfonylhydrazid/

$\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{SO}_2$  $- \text{O} -$  $- \text{SO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$, spolu s podielom 0,05 až 0,5 hmotnostných % fenolického antioxidantu s hydroxylovou skupinou stericke chránenou v o-polohe k nej umiestneným terciárnym butylom, napríklad s podielom 2,2'-tiodietyl-bis-/3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl/propionátu/, 4,4'-tio-bis-6-/terc.butyl-m-krezolu/, alebo tetrakis-/metylén-3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl-propionát// metánu.