



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 902671

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 01.10.74 (21) 2071900/05

(23) Приоритет - (32) 01.10.73

(31) 402302 (33) США

Опубликовано 30.01.82, Бюллетень № 4

Дата опубликования описания 30.01.82

(51) М. Кл.³

С 08 L 23/08
С 08 K 5/12

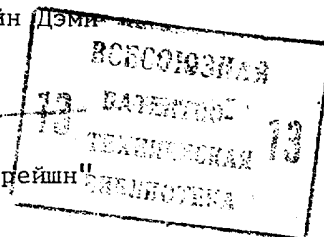
(53) УДК 678.742.
.2-13.04
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Элиху Дж. Аронофф (США) и Кьюал Сайн Дэми
(Канада)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Интернэшнл Стандарт Электрик Корпорейшн"
(США)



(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

1

Изобретение относится к сшивающим композициям на основе фторуглеродных полимеров с добавкой полиаллиловых эфиров поликарбоновых кислот.

Известны полимерные композиции на основе фторуглеродных полимеров и диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот [1].

Диаллиловые эфиры дикарбоновых кислот обладают выгодным сочетанием свойств, позволяющих применять их в пластифицирующих и сшивающих полимерных составах, в частности, при высокотемпературной обработке фторуглеродных соединений. Диаллиловые эфиры оказывают пластифицирующее действие на фторуглеродные полимеры в процессе их обработки в высокотемпературных условиях, а также позволяют получать сшитые полимеры с хорошими химическими, электрическими и механическими свойствами.

Однако сшитые диаллиловыми эфирами дикарбоновых кислот фторуглеродные полимеры обладают низкой стой-

2

костью к деформациям при высоких температурах.

Наиболее близкой по технической сущности является композиция на основе фторуглеродного полимера и в качестве сшивающего агента, смесь двух полиаллиловых эфиров поликарбоновой кислоты, один из которых представляет собой диаллиловый эфир дикарбоновой кислоты, а другой - эфир карбоновой кислоты, имеющий три карбоксильные группы [2].

Недостаток этих композиций заключается в том, что они также обладают недостаточной стойкостью к деформациям и эластичностью.

Цель изобретения - повышение эластичности и стойкости к деформациям.

Для достижения поставленной цели полимерная композиция на основе фторуглеродного полимера, содержащая полиаллиловый эфир поликарбоновой кислоты, в качестве фторуглеродного полимера она содержит сополимер этилена с тетрафторэтиленом или

хлортрифторэтиленом и в качестве полиаллилового эфира поликарбоновой кислоты содержит смесь сложного триаллилового эфира кислоты, выбранной из группы, включающей тримеллитовую, тримезиновую и изоциануровую кислоты, с диаллиловым эфиром брассиловой или фенилиндандикарбоновой кислоты при соотношении в смеси триаллилового эфира к диаллиловому 1:4-4:1 при следующем содержании компонентов, вес. %:

Сополимер этилена с тетрафторэтиленом или хлортрифторэтиленом

92-97

Смесь триаллилового эфира поликарбоновой кислоты и диаллилового эфира брассиловой или фенилиндандикарбоновой кислоты в соотношении 1:4-4:1

3-8

Смеси полиаллиловых эфиров обладают очень хорошие свойства сшиваемым материалам при высокотемпературной обработке. Предлагаемые диаллиловые эфиры оказывают очень хорошее пластифицирующее действие при высокотемпературных процессах обработки и в сочетании с триаллиловыми эфирами придают отличные механические свойства при высоких температурах и сопротивление деформации сшиваемым полимерам

Пример 1. Этот и следующие примеры иллюстрируют существенное и неожиданное увеличение эффектив-

ности шивки, достигаемое за счет применения смесей диаллиловых и триаллиловых эфиров, по сравнению с применением индивидуальных сложных эфиров. Полимерный состав (далее - состав А) получают путем смешения сополимера этилена с тетрафторэтиленом с 3 вес. % триаллилтримеллитата. Второй полимерный состав (далее - состав В) получают также смешением сополимера этилена с тетрафторэтиленом с 3 вес. % диаллилбрассилата. Следует отметить, что составы А и В получены в качестве контрольных образцов. Третий и четвертый полимерный состав (далее - составы С и D) получают подобным образом путем смешения сополимера этилена с тетрафторэтиленом со смесью триаллилтримеллитата и диаллилбрассилата. Состав С содержит 1,5 вес. % тримеллитата и 1,5 вес. % брассилата, а состав D - 1,0 вес. % тримеллитата и 2,0 вес. % брассилата. К каждому из этих составов прибавляют окись магния в количестве 1 вес. % Каждую из смешиваемых смесей затем формуют под давлением с пяти минутным предварительным разогревом с последующим четырех минутным прямым прессованием при 271,2-276,7°С под давлением около 700 атм. Облучение продукта прямого формования производят предпочтительно дозой 10 Мрад в лучевом электронном ускорителе мощностью 1,5 МэВ до получения шитого полимерного состава, обладающего следующими механическими свойствами (табл. 1) при повышенной температуре (250°С).

Т а б л и ц а 1

Свойства	Состав			
	А	В	С	Д
Прочность на растяжение, кг/см ²	34	35,3	27,9	29,9
Относительное удлинение, % (при десятиминутном интервале)	223	409	218	282
Hot Modules*, %	36	97	42	37

* Hot Modules указывает выраженное в процентах растяжение полоски образца шитого полимера после нагревания полимерного состава до 275°С и при применении нагрузки 3,5 кг/см² по отношению к шитому составу, нагретому выше указанной температуры.

Пример 2. Еще несколько составов получают согласно описанному в примере 1, содержащих диаллиловый эфир брассиловой кислоты или фенилиндандикарбоновой кислоты в качестве диаллилового эфира в смеси с тримезинатом в качестве триал-

лилового эфира. Как и в примере 1, сополимером является сополимер этилена с тетрафторэтиленом. Все образцы подвергают прямому прессованию и облучают для сшивки дозой 10 Мрад согласно способу примера 1.

Т а б л и ц а 2

Компоненты	Содержание в составе, %			
	Е	Ф	Г	Н
Диаллилбрасилат	2	-	-	4
Диаллиловый эфир фенилдана	-	2	4	-
Триаллилтримезинат	2	2	1	1

В табл. 3 приведены механические свойства этих сшитых составов.

Т а б л и ц а 3

Свойства	Состав			
	Е	Ф	Г	Н
Прочность на растяжение, кг/см ²	33,0	31,8	32,8	30,5
Относительное удлинение, % (при десятиминутном интервале)	268	227	261	227
Hot Modules, %	40	34	31,5	41

Пример 3. Согласно способу, описанному в примерах 1 и 2, получены и облучались следующие сшитые составы:

Т а б л и ц а 4

Компоненты	Содержание в составе, %						
	I (конт- роль)	J (конт- роль)	K (конт- роль)	L (конт- роль)	M (конт- роль)	N	O
Триаллилизоцианурат	3	3	-	-	-	3	3
Диаллиловый эфир фенилдана	-	-	3	5	-	-	2
Диаллилбрасилат	-	-	-	-	3	2	-

В табл. 5 приведены механические свойства полученных сшитых составов.

Т а б л и ц а 5

Свойства	Состав						
	I	J	K	L	M	N	O
Прочность на растяжение, кг/см ²	28,5	39,7	27,8	39,6	35,3	31,6	32,8
Относительное удлинение, % (при десятиминутном интервале)	150	118	380	368	409	102	158
Hot Modules, %	28	17,7	79	59	97	15	13

П р и м е р 4. Этот пример показывает эффективность сшитых полимерных составов данного изобретения, применяемых в качестве изоляционного покрытия для проволоки. Образец, состоящий из сополимера этилена с хлортрифторэтиленом и 5,0% триаллилтримеллитата, и другой образец, состоящий из сополимера этилена с хлортрифторэтиленом, 4% триаллилтримеллитата и 1,0% диаллилбрасилата, получены смешиванием согласно описанному в примере 1. К каждой смеси прибавляют 1,0% окись магния и 0,3% пигмента TiO₂. Получают образцы в форме порошка, затем их ekstrудируют через ekstruder с температурой в головке 500°C, причем полимер выходит из ekstrudera в форме прутков, которые затем делят на шарики и получают шарики, далее ekstrудируют на поверхность

медной проволоки, покрытой оловом.

20 Условия ekstrузии для изоляции проволоки следующие:

Температура, °C

Зона цилиндра

1 232

2 260

25 3 265,6

Головка 271

Плунжер 271

30 Две изолированные проволоки затем подвергают облучению дозой 10 и 20 Мрад с применением лучевого электронного ускорителя с мощностью. Полученную изолированную проволоку с облучением сшитым покрытием затем прокаливают, после чего проводят 35 определение ее механических и электрических свойств.

Результаты испытаний приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Свойства	Этилен-хлорфторэтилен с 5 вес.% триаллилтримеллитата		Этилен-хлорфторэтилен с 4% триаллилтримеллитата и 1% диаллилбрасилата	
	доза 10 Мрад	доза 20 Мрад	доза 10 Мрад	доза 20 Мрад

Прочность на растяжение, кг/см²
(температура комнатная, при двухминутном интервале)

331 397 599 551

Относительное удлинение, % (комнатная температура, двухминутный интервал)

25 12 125 100

Продолжение табл. 6

Свойства	Этилен-хлор- фторэтилен с 5 вес.% триал- лилтримеллита- та		Этилен-хлорфтор этилен с "4% триаллилтримел- литата и 1% диф аллилбрассилата	
	доза 10 Мрад	доза 20 Мрад	доза 10 Мрад	доза 20 Мрад
Текучесть (темпе- ратура комнатная, двухминутный интер- вал)	331	396	397	349
Истираемость лен- ты	16,8	17,4	23,7	25,5
Прочность на рас- тяжение, кг/см ² (250°С, 10 мин)	4,92	5,76	172	-
Относительное уд- линение, % (250°С, 10 мин)	135	70	242	625
Текучесть, кг/см ² (250°С, десятими- нутный интервал)	4,42	5,76	172	6,25
Hot Modules, %	80	-	62	-

Пример 5. Образцы, состоя-
щие из сополимера этилена с тетра-
фторэтиленом и различным количест-
вом смеси диаллилового эфира фени-
линдандикарбоновой кислоты и три-

35

аллилового эфира тримезиновой ки-
слоты, получают способом, описанным
в примере 1.

Приготовленные образцы имеют сос-
тав, приведенный в табл. 7.

Таблица 7

Компоненты	Образцы, вес.%		
	А	В	С
Сополимер этилена с тетрафторэтиле- ном	100	100	100
Диаллиловый эфир фенилиндандикарбо- новой кислоты	3	3	5
Триаллиловый эфир тримезиновой ки- слоты	2	2	3
Окись магния	1	1	1
Двуокись титана (пигмент)	0,3	0,3	0,3

Эти образцы затем перерабатывают, пропуская через экструдер с температурой в головке 276°C, получая прутки, которые затем делят на шарики и полученные шарики экструдируют

на поверхность медной проволоки, покрытой оловом.

Условия экструзии приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

Образец	Температура, °C				
	Зона цилиндра			Головка	Плунжер
	1	2	3		
A	304	304	304	329	359
B	304	304	304	329	357
C	260	271	282	315	343

Образец А затем экструдируют на поверхность проволоки, имеющую внешний диаметр 0,215 см и толщину стенки 0,048 см. Образец В экструдируют на проволоку с внешним диаметром 0,215 см и толщиной стенки 0,06 см и образец С экструдируют на проволоку диаметром 15 см и толщиной стенки 0,018 см. Каждый из образцов изо-

20 лированной проволоки подвергают облучению при помощи электронно-лучевого ускорителя мощностью 1,0 МэВ. Полученную изолированную пленку с покрытием из сшитого под воздействием облучения сополимера обжигают и проводят затем испытания ее механических и электрических свойств. Результаты приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Свойства	Образец, облученный дозой, Мрад				
	А		В	С	
	12	22	10	10	20

Прочность на растяжение, кг/см²
(температура комнатная, при двухминутном интервале)

463 485 396 550 707

Относительное удлинение, % (комнатная температура, двухминутный интервал)

150 108 143 108 106

Текучесть (температура комнатная, двухминутный интервал)

348 358 330 362 498

Прочность на растяжение, кг/см²
(250°C, 10 мин)

370 336 - - -

Свойства	Образец, облученный дозой, Мрад				
	А		В	С	
	12	22	10	10	20
Относительное удлинение, % (250°C 10 мин)	164	97	-	-	-
Текучесть, кг/см ² (250°C, десятиминутный интервал)	138	142	-	-	-
Hot Modules, %	23	12			

Предлагаемые сшивающие композиции по показателям относительного удлинения и сопротивления деформации существенно превосходят композиции, содержащие в качестве сшивающих агентов каждый из эфиров в отдельности. Сопротивление деформации, особенно при повышенных температурах, имеет решающее значение в целом ряде применений, например, для проволоочной или кабельной изоляции.

Формула изобретения

Полимерная композиция на основе фторуглеродного полимера, содержащая полиаллиловый эфир поликарбоновой кислоты, отличающаяся тем, что, с целью повышения эластичности и стойкости к деформациям, в качестве фторуглеродного полимера она содержит сополимер этилена с тетрафторэтиленом или хлортрифторэтиленом и в качестве полиаллилового эфира поликарбоновой кислоты содержит смесь сложного триаллилового эфира кислоты, выбранной из группы, вклю-

20 чающей, тримеллитовую, тримезиновую и изоциануровую кислоты, с диаллиловым эфиром брассиловой или фенилиндандикарбоновой кислоты при соотношении в смеси триаллилового эфира к диаллиловому 1:4-4:1 при следующем содержании компонентов композиции, вес. %:

30 Соплимер этилена с тетрафторэтиленом или хлортрифторэтиленом 92-97

35 Смесь триаллилового эфира поликарбоновой кислоты и диаллилового эфира брассиловой или фенилиндандикарбоновой кислоты в соотношении 1:4-4:1 3-8

40 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 3763222, кл. 260-475, опублик. 1973.
2. Патент США № 3840619, кл. 260-878, опублик. 1974 (прототип).

Составитель А. Кулакова

Редактор П. Макаревич

Техред Т. Маточка

Корректор Л. Бокшан

Заказ 12455/76

Тираж 511

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ВНИИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4