

Смотри также: А. с. № 1219608 СССР, А. с. № 1291592 СССР, А. с. № 1415751 СССР



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1796642 A1

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

(51) 5 С 08 Л 23/16, С 08 К 5/00 // (C 08
K 5/00, 5:09, 5:11, 5:37)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

КАВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4875920/05

(22) 18.09.90

(46) 23.02.93. Бюл. № 7

(71) Научно-исследовательский проектно-конструкторский и технологический кабельный институт

(72) Н.И.Фризен, Л.Н.Бочкирева, Н.А.Ким и В.В.Бочкирев

(56) ТУ 16-505.129.82 Кабели с полиэтиленовой изоляцией для погружных электронасосов.

Авторское свидетельство СССР № 1481241, кл. С 08 Л 23/12, 1989.

ГОСТ 26 996-86. Полипропилен и сополимеры пропилена.

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОБОЛОЧЕК КАБЕЛЕЙ

(57) Сущность изобретения: композиция состоит из 100 ч. сополимера пропилена с этиленом 0,1-0,2 ч. стеарата кальция, 0,1-0,2 г эфира 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита и 0,2-1,5 ч. поли-*p*-ксилолиден-диаминодифенилдисульфида с мол.м. 5200-7000. 2 табл.

Изобретение относится к кабельной промышленности, в частности, к композициям на основе полиэlefинов, применяемым при изготовлении оболочек кабелей для нефтепогружных электронасосов, эксплуатируемых в районах Сибири.

Известны композиции на основе полиэтилена, применяемые для изоляции и оболочки кабелей для нефтепогружных электронасосов. Такие композиции характеризуются недостаточной стойкостью к воздействию повышенных температур при аварийном режиме работы кабеля (до 150°C) в присутствии кислорода воздуха как при контакте с медной токопроводящей жилой (изоляция кабелей), так и при его отсутствии (оболочка кабелей). Кроме того, изоляция и оболочка кабелей, изготовленных из этих композиций, при эксплуатации в скважинах в среде пластовой жидкости под воздействием раздавливающих нагруз-

зок при температурах 90°C и выше теряют прочность и разрушаются. Кабели с изоляцией из данной полимерной композиции имеют также низкую стойкость к растрескиванию в жидких агрессивных средах.

Известны также полимерные композиции для оболочек кабеля на основе полипропилена с повышенной стойкостью к воздействию пластовой жидкости при повышенных температурах.

Однако данные композиции характеризуются недостаточной прочностью при растяжении до разрыва в исходном состоянии и после теплового старения в воздушной среде.

Наиболее близкой по технической сущности к изобретению является композиция, включающая сополимер пропилена с этиленом и стабилизаторы в количестве 0,3 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера.

(19) SU (11) 1796642 A1

Данная композиция имеет достаточно высокие физико-механические свойства, удовлетворительную морозостойкость, но недостаточно стойка к воздействию повышенных (до 130-150°C) температур в воздушной среде как при контакте с медью, так и при его отсутствии, а также в пластовой жидкости при температурах 90°C и выше. Кроме того, при значении показателя текучести расплава 1,0-1,2 г/10 мин в процессе переработки данной композиции возникают технологические трудности.

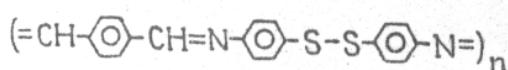
Целью изобретения является увеличение стойкости к воздействию повышенных температур в воздушной среде и пластовой жидкости и улучшение технологических свойств.

Эта цель достигается тем, что полимерная композиция для оболочки кабелей, включающая сополимер пропилена с этиленом, стеарат кальция и эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита, дополнительно содержит поли-*n*-ксилилиден-диаминодифенилдисульфид с мол.м. 5200-7000 при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

| | |
|---|---------|
| Сополимер пропилена с этиленом | 100 |
| Стеарат кальция | 0.1-0.2 |
| Эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита | 0.1-0.2 |
| Поли- <i>n</i> -ксилилиден-диаминодифенилдисульфид | 0.2-1.5 |
| Вещества, используемые в композиции, даны в табл.1. | |

Полидисульфид получают поликонденсацией терефталевого альдегида и диаминодифенилдисульфida в толуоле. Полидисульфид (поли-*n*-ксилилиден-*n*-диаминодифенилдисульфид) относится к классу полишифовых оснований и имеет следующие характеристики: внешний вид – ярко-желтый порошок, термически устойчив при 300°C, нерастворим в воде и органических растворителях, растворим в концентрированных серной и фосфорной кислотах, ограниченно растворим в муравьиной кислоте.

По данным ИК-спектров и элементного анализа продукт конденсации имеет формулу элементарного звена



Данные ИК-спектра: 1670 см⁻¹ ν(=CH=N-); 1600, 1540 см⁻¹ ν(COC) аромати-

ческого кольца; 805 см⁻¹ ν(C-H) 1,4-замещение бензольного кольца; 605 см⁻¹ S-C (арил).

Данные элементного анализа. Вычислено, %: C 69,3; H 4,1; N 8,1; S 18,5. Найдено, %: C 69,0; H 4,0; N 7,9; S 18,3.

Средняя молекулярная масса продукта поликонденсации, определенная криоскопическим методом в трихлоруксусной кислоте, находится в пределах 5200-7000 единиц, что соответствует n = 15-20. Получается неразделимая смесь гомологов.

Способ получения поли-*n*-ксилилиден-*n*-диаминодифенилдисульфида заключается в следующем. В 4-горлую колбу емкостью

15 250 см³, помещенную в масляную баню и снабженную насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и капельной воронкой, загружают 6,21 г (0,025 моль) диаминодифенилдисульфида, 0,42 г (0,01 моль) хлорида лития, 20 см³ диметилформамида и 10 см³ толуола. Включают подачу азота в колбу со скоростью 50-100 л/ч и нагревают содержимое колбы до 115°C. При 115°C и работающей мешалке в течение 1 ч добавляют по каплям раствор 3,35 г терефталевого альдегида в 30 см³ диметилформамида. Реакционную массу выдерживают при 115°C в течение 3 ч, при этом в ловушке собирается выпадающаяся при расщеплении вода. Затем содержимое колбы, 100 см³ изопропилового спирта, перемешивают в течение 10 мин. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают на фильтре 3 порциями изопропилового спирта по 50 см³, водой и сушат при комнатной температуре. Выход продукта конденсации составляет 8,14 г, или 94% от теоретического.

Образцы для испытаний изготавливают методом экструзии при 230-240°C, а также методом прессования (температура 210°C, время выдержки без давления 10 мин, время выдержки под давлением 100 кгс/см² 5 мин, охлаждение под давлением до 30-40°C).

Термопластическую деформацию определяют в термостате при температуре 110°C и воздействии нагрузки 10 кгс; в качестве давящего индентора используют стальной валик радиусом 3,5 мм, что соответствует радиусу изгиба металлической брони кабеля для нефтегружных насосов; образцы для испытаний имеют форму полосок размером 3x10x40 мм.

Состав пластовой жидкости: смесь солярного масла с водой в соотношении 9:1 с добавлением 28 г/л солей, преимуществен-

но хлорида натрия: среда слабокислая ($\text{pH} = 4.0\text{-}5.0$).

Изобретение иллюстрируется примерами 1-8, приведенными в табл.2.

Ф о р м у л а изобретения

Полимерная композиция для оболочек кабелей, включающая сополимер пропилена с этиленом, стеарат кальция и эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита, отличающаяся тем, что, с целью увеличения стойкости к воздействию повышенных температур в воздушной среде и пластовой жидкости и улучшения технологических свойств, она дополнительно содержит поли- n -ксилилидендиаминодифенилдисульфид с мол.м.

5200-7000, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

| | |
|---|---------|
| Сополимер пропилена с этиленом | 100 |
| Стеарат кальция | 0,1-0,2 |
| Эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита | 0,1-0,2 |
| Поли- n -ксилилидендиаминодифенилдисульфид с мол.м. 5200-7000 | 0,2-1,5 |

Т а б ли ц а 1

| Химическое название | Торговая марка | ГОСТ или ТУ |
|---|----------------|----------------------|
| Сополимер пропилена с этиленом | 22015 | ГОСТ 36996-86 |
| Стеарат кальция | Irgano | ТУ 6-14-722-71 |
| Эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита | 4010 | Фирма (Швейцария) |

Т а б ли ц а 2

| Наименование ингредиентов и показателей | Номер состава | | | | | | | |
|---|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| ПЭНД марки 271-70 | 100 | - | - | - | - | - | - | |
| Сополимер пропилена с этиленом | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Стеарат кальция | - | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,25 |
| 1010 | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,25 |
| Полидисульфид | - | - | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 1,5 |
| Показатель текучести расплава, г/10 мин | 1,10 | 1,14 | 1,23 | 1,25 | 1,43 | 1,55 | 1,56 | 1,43 |
| Прочность при растяжении до разрыва в исходном состоянии, МПа | 19,5 | 24,9 | 24,3 | 24,8 | 25,1 | 24,5 | 25,2 | 23,3 |
| После старения 150°C x 14 сут без медной проволоки | | | | | | | | |
| прочность при растяжении, МПа | Образцы разрушились | 12,8 | 20,0 | 23,5 | 24,8 | 25,6 | 24,5 | 21,2 |
| изменение прочности, % | 100 | 49,0 | 18,0 | 5,2 | +2,0 | +5,0 | +1,0 | 9,0 |
| После старения 150°C x 30 сут без медной проволоки | | | | | | | | |
| прочность при растяжении, МПа | Образцы разрушились | 12,0 | 22,9 | 25,7 | 23,1 | 20,8 | | |
| изменение прочности, % | 100 | 100 | 100 | 52 | 9,0 | 3,0 | 8,4 | 11,0 |

Продолжение табл. 2

| Наименование ингредиентов и показателей | Номер состава | | | | | | | |
|---|---------------------|------|---------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| После старения 150°C x 14 сут в присутствии медной проволоки | | | | | | | | |
| прочность при растяжении, МПа | Образцы разрушились | 70 | 17,9 | 21,5 | 24,0 | 23,3 | 21,1 | 16,8 |
| изменение прочности, % | 100 | 72,0 | 26,0 | 13,3 | 4,0 | 5,0 | 16,0 | 28,0 |
| После старения 150°C x 30 сут в присутствии медной проволоки | | | | | | | | |
| изменение прочности, % | 100 | 100 | Образцы разрушились | 19,4 | 22,0 | 22,7 | 20,1 | 16,1 |
| После выдержки в пластовой жидкости при температуре 95°C | | | | | | | | |
| a) в течение 2 сут | | | | | | | | |
| прочность при растяжении, МПа | 13,8 | 17,9 | 20,0 | 21,0 | 20,9 | 20,4 | 18,5 | 17,3 |
| изменение прочности, % | 29,2 | 28,1 | 17,7 | 15,3 | 16,7 | 16,7 | 26,6 | 25,8 |
| b) в течение 7 сут | | | | | | | | |
| прочность при растяжении, МПа | 9,0 | 17,2 | 19,3 | 21,6 | 20,1 | 21,0 | 19,9 | 17,6 |
| изменение прочности, % | 53,9 | 30,9 | 20,6 | 15,3 | 16,7 | 14,2 | 21,0 | 24,5 |
| Термопластическая деформация, % | 22,4 | 8,1 | 6,1 | 5,4 | 4,2 | 4,2 | 4,3 | 4,1 |
| Температура хрупкости, °C | -60 | -45 | -45 | -45 | -43 | -45 | -42 | -38 |

Редактор Г.Бельская

Составитель М.Царькова

Техред М.Моргентал

Корректор Н.Ревская

Заказ 630

Тираж

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101