

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **223297**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398214**

(22) Data zgłoszenia: **23.02.2012**

(51) Int.Cl.

H01B 3/46 (2006.01)

H01B 7/29 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.09.2013 BUP 18/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2016 WUP 10/16

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW
POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN DUL, Piastów, PL
RAFAŁ ANYSZKA, Brzeziny, PL
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
DARIUSZ BIELIŃSKI, Zgierz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jolanta Woźniak
rzecz. pat. Patrycja Rosół**

PL 223297 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych, mających zastosowanie w przemyśle kablowym, jako osłony przewodów elektrycznych.

Stosowanie w przemyśle kablowym kompozytów silikonowych, ulegających ceramizacji w czasie pożaru, jest ogólnie znane. Wytworzenie ognioodpornych kabli energetycznych umożliwia zasilanie instalacji i urządzeń w budynkach oraz obiektach o podwyższonych wymaganiach przeciwpożarowych, a także powoduje zwiększenie bezpieczeństwa podczas pożaru. Kompozyty te składają się z napełnionych krzemionką pirogeniczną elastomerów silikonowych, zdolnych pod wpływem nadtlenków organicznych do wulkanizacji w wysokotemperaturowym procesie ogrzewania. Powstająca pod wpływem wysokiej temperatury zewnętrzna warstwa ceramiczna osłony kabla działa, jak bardzo dobra izolacja termiczna, opóźniająca szybkość termicznej degradacji fazy polimerowej kompozytu. Wpływa to korzystnie na zachowanie ciągłości właściwości fizycznych osłony i wykształcenie się czerepu ceramicznego o dobrych właściwościach mechanicznych oraz wydłuża zachowanie użytkowych funkcji przewodów elektrycznych, poddawanych w czasie pożaru działaniu wysokich temperatur.

Znany jest sposób wytwarzania ognioodpornych kompozytów silikonowych, opisany w publikacji J. Mansouri i in., „Formation of Strong Ceramified ash from Silicone-based Compositions” (Journal of Materials Science 40, 2005. 5741–5749) oraz w wielu opisach patentowych. Na przykład znany z opisu patentowego US 6239378 utwardzalny kompozyt silikonowy zawiera: 30–90% wagowych zdolnego do sieciowania termicznego polimeru siloksanowego, zawierającego co najmniej 2 grupy winylowe na cząsteczkę, 1–65% wagowych napełniacza w postaci krzemionki oraz 5–70% wagowych wollastonitu o średniej wielkości cząstek, od 2 do 30 μm . Z kolei w artykule Z. Pędzich, J. Dul „Optimisation of the ceramic phase for ceramizable silicone rubber based composites” (Advances in Science and Technology, Vol. 68, 2010, 162–167), ujawniono sposób wytwarzania kompozytów ceramizujących, które oprócz napełniaczy mineralnych zawierają również niskotopliwe szkła (topniki), będące promotorami powstawania ciągłej fazy ceramicznej na powierzchni kompozytu, w warunkach występowania podwyższonej temperatury i/lub bezpośredniego działania ognia. Także z amerykańskiego opisu patentowego US 7652090 znana jest ognioodporna kompozycja zawierająca polimer silikonowy i mikę, a ponadto szkło, o temperaturze mięknienia poniżej 1050°C, korzystnie 300–800°C, przy czym stosuje się od 0,3% do 8% wagowych szkła w stosunku do całkowitej masy kompozycji.

Kompozyty silikonowe zawierające duże ilości napełniaczy mineralnych, jak opisano w publikacji pt. „Wpływ modyfikacji powierzchni napełniaczy mineralnych na właściwości kompozytów silikonowych” R. Anyszka, D. M. Bieliński, O. Dobrowolski (Inżynieria Materiałowa, nr 4, 2011, 301–304), odznaczają się niedostatecznymi właściwościami mechanicznymi i stwarzają problemy przy przetworstwie, z uwagi na słabe właściwości reologiczne. Aby poprawić wytrzymałość kompozytów, napełniacze poddaje się modyfikacji silanami, w wyniku czego wzrasta wielkość oddziaływań na granicy faz polimer – napełniacz, a mieszanka lepiej się wytłacza. Ponieważ silanizacja napełniaczy mineralnych wpływa również na zmniejszenie energii ich powierzchni, może to zakłócać lub uniemożliwiać proces ceramizacji kompozytów silikonowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie ograniczenia nie występują, jeśli modyfikacji poddana zostanie powierzchnia cząstek topnika, będącego niskotopliwym szkłem, wchodzącego w skład kompozycji, z której wytwarza się ceramizujące kompozyty silikonowe.

Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych, składających się z elastomerów metylowinylosilikonowych o stopniu polimeryzacji od 1 500 do 2 000 i średniej wagowo masie cząsteczkowej od 550 000 do 750 000, pirogeniczną krzemionką, aktywnej ceramicznie fazy mineralnej, zawierającej minerały i/lub związki nieorganiczne oraz topnika, będącego niskotopliwym szkłem, charakteryzuje się według wynalazku tym, że do kompozycji zawierającej elastomery metylowinylosilikonowe w ilości 100 części wagowych, pirogeniczną krzemionką w ilości 40–42 części wagowych, aktywną ceramiczną fazę mineralną w ilości 30–40 części wagowych, wprowadza się topnik będący niskotopliwym szkłem z układu $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ o średniej wielkości cząstek 3 do 40 μm , a korzystnie 3–20 μm , w ilości 10–50 części wagowych, po czym składniki kompozycji homogenizuje się i miesza ze środkiem sieciującym, korzystnie nadtlenkiem bis(2,4-dichlorobenzoilu) w ilości 1,2% wagowych, a następnie mieszaninę sieciuje się w podwyższonej temperaturze, przy czym do wytwarzania

kompozytu używa się topnika, którego cząstki mają powierzchnię zmodyfikowaną małowcząsteczkowymi związkami krzemooorganicznymi, korzystnie z grupy metylosilanów i/lub winylosilanów.

Korzystnie, sieciowanie kompozytu prowadzi się w temperaturze 130°C.

Modyfikacji powierzchni cząstek topnika używanego w sposobie wytwarzania kompozytu dokonuje się przez wprowadzenie cząstek topnika do roztworu, zawierającego małowcząsteczkowe związki krzemooorganiczne w ilości od 1 do 30 g na 100 g topnika w rozpuszczalniku stanowiącym mieszaninę acetonu i promotora hydrolizy w postaci słabego kwasu lub słabej zasady, korzystnie kwasu octowego, przy czym roztwór zawiera 10 do 100 ml rozpuszczalnika na 1 g topnika, a zawartość promotora hydrolizy wynosi od 0,001 do 1 ml na 1 g małowcząsteczkowych związków krzemooorganicznych, po czym zawieszinę cząstek topnika w roztworze miesza się przez czas potrzebny do adsorpcji małowcząsteczkowych związków krzemooorganicznych na powierzchni cząstek topnika, korzystnie przez 2 godziny, odsącza cząstki topnika, przepłukuje je i suszy, korzystnie próżniowo.

Wprowadzenie do kompozytów silikonowych napełnionych fazą ceramiczną topników, które zostały uprzednio poddane modyfikacji przedstawionym powyżej sposobem, wywiera korzystny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów, a jednocześnie nie wpływa negatywnie na ich stabilność termiczną, przez co nie zakłóca procesu ceramizacji.

Pod wpływem wysokiej temperatury lub bezpośredniej ekspozycji na działanie ognia, na powierzchni kompozytów wytworzonych według wynalazku, tworzy się ciągła i odporna mechanicznie warstwa ceramiczna.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady.

Przykład 1

Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego o stopniu polimeryzacji 1 500, średniej wagowo masie cząsteczkowej 680 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,07%, wprowadzono 40 części wagowych pirogenicznej krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m²/g i mieszano przez 50 minut za pomocą mikromieszarki laboratoryjnej, pracującej z prędkością obrotową rotorów 60 obr./min, przy temperaturze komory mieszania utrzymywanej na poziomie 150°C. Otrzymaną fazę polimerową ochłodzono do temperatury 30°C, po czym dodano 30 części wagowych miki o średniej wielkości cząstek 50 μm oraz 10 części wagowych dwutlenku tytanu o średniej wielkości cząstek 45 μm. Następnie do tak sporządzonej mieszanki wprowadzono 20 części wagowych uprzednio zmodyfikowanego proszkowego topnika w postaci fazy szklistej z układu SiO₂-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-B₂O₃, charakteryzującej się średnią wielkością cząstek 20 μm i temperaturą mięknienia 420°C.

Modyfikację topnika przeprowadzono w następujący sposób: sporządzono roztwór 5 g winylo-trimetoksylosilanu w 500 ml acetonu, do którego dodano 1 ml wody dejonizowanej oraz 0,5 ml kwasu octowego, celem umożliwienia hydrolizy grup metoksyloowych do silanolowych. Roztwór odstawiono na 1 godzinę, po czym zalano nim topnik i poddano mieszaniną przy użyciu wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego przez 2 godziny. Po wymieszaniu odsączono zmodyfikowany proszek i pięciokrotnie przepłukano go acetonem, w celu usunięcia nadmiaru silanu, wody i kwasu octowego. Uzyskany produkt poddano suszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C przez 2 godziny, celem usunięcia acetonu.

Po homogenizacji składników kompozyt zmieszano z 1,2% wagowymi nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoilu) i poddano sieciowaniu przez okres 15 minut, w temperaturze 130°C. Następnie dokonano pomiarów jego właściwości mechanicznych. Równocześnie dla celów porównawczych, przeprowadzono identyczne badania dla kompozytu z użyciem 20 części wagowych niemodyfikowanego topnika. Wyniki badań przedstawiono w poniższej tabeli 1.

Tabela 1

Badane wielkości	Kompozyt zawierający niemodyfikowany topnik	Kompozyt zawierający zmodyfikowany topnik
1	2	3
Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	5,3	6,8
Odporność na rozdzieranie [N/mm]	4,2	5,6
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	303	375
Względna zmiana wysokości próbki [%]	89,57	92,38

cd. tabeli 1

1	2	3
Względna zmiana średnicy próbki [%]	124,09	139,20
Odporność na ściskanie fazy ceramicznej powstałej w wyniku ceramizacji (podczas wygrzewania od 20 do 1000°C) [N]	23,8	92,2

Zastosowanie 20 części wagowych zmodyfikowanego topnika na 100 części wagowych elastomerów metylowinylosilikonowych, nie wpływa negatywnie na odporność kompozytu po ceramizacji na ściskanie oraz pozwala zachować zmiany wymiarów próbek w granicach zapewniających integralność materiału w następstwie działania wysokiej temperatury lub ognia.

Przykład 2

Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego o stopniu polimeryzacji 1 500, średniej wagowo masie cząsteczkowej 680 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,07%. wprowadzono 42 części wagowe pirogenicznej krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m²/g i mieszano przez 50 minut za pomocą mikromieszarki laboratoryjnej, pracującej z prędkością obrotową rotorów 60 obr./min, przy temperaturze komory mieszania utrzymywanej na poziomie 150°C. Otrzymaną fazę polimerową ochłodzono do temperatury 30°C, po czym dodano 23 części wagowe miki o średniej wielkości cząstek 50 µm oraz 8 części wagowych dwutlenku tytanu o średniej wielkości cząstek 45 µm. Następnie do tak sporządzonej mieszanki wprowadzono 45 części wagowych uprzednio zmodyfikowanego proszkowego topnika w postaci fazy szklistej z układu SiO₂-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃, charakteryzującego się średnią wielkością cząstek 20 µm i temperaturą mięknięcia 450°C. Modyfikację topnika przeprowadzono jak w przykładzie 1.

Po homogenizacji składników kompozyt zmieszano z 1,2% wagowymi nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoiu) i poddano sieciowaniu przez okres 15 minut, w temperaturze 130°C. Następnie dokonano pomiarów jego właściwości mechanicznych. Równocześnie dla celów porównawczych, przeprowadzono identyczne badania dla kompozytu z użyciem 45 części wagowych niemodyfikowanego topnika. Wyniki badań przedstawiono w poniższej tabeli 2.

Tabela 2

Badane wielkości	Kompozyt zawierający niemodyfikowany topnik	Kompozyt zawierający zmodyfikowany topnik
Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	5,0	5,5
Odporność na rozdieranie [N/mm]	4,9	5,3
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	335	366
Względna zmiana wysokości próbki [%]	85,43	92,12
Względna zmiana średnicy próbki [%]	135,21	143,23
Odporność na ściskanie fazy ceramicznej powstałej w wyniku ceramizacji (podczas wygrzewania od 20 do 1000°C) [N]	43,2	65,3

Zastosowanie silanizowanego topnika w ilości 45 części wagowych na 100 części wagowych elastomerów metylowinylosilikonowych, nie wpływa negatywnie na odporność kompozytu po ceramizacji na ściskanie oraz pozwala zachować zmiany wymiarów próbek w granicach zapewniających integralność materiału w następstwie działania wysokiej temperatury lub ognia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych, składających się z elastomerów metylowinylosilikonowych o stopniu polimeryzacji od 1 500 do 2 000 i średniej wagowo masie cząsteczkowej od 550 000 do 750 000,

pirogenicznej krzemionki, aktywnej ceramicznie fazy mineralnej zawierającej minerały i/lub związki nieorganiczne oraz topnika będącego niskotopliwym szkłem, **znamienny tym**, że do kompozycji zawierającej elastomery metylowinylosilikonowe w ilości 100 części wagowych, pirogeniczną krzemionkę w ilości 40–42 części wagowych, aktywną ceramiczną fazę mineralną w ilości 30–40 części wagowych, wprowadza się topnik będący niskotopliwym szkłem z układu $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ średniej wielkości cząstek 3–40 μm , a korzystnie 3–20 μm w ilości 10–50 części wagowych, po czym składniki kompozycji homogenizuje się i miesza ze środkiem sieciującym, korzystnie nadtlenkiem bis(2,4-dichlorobenzoilu) w ilości 1,2% wagowych, a następnie mieszaninę sieciuje się w podwyższonej temperaturze, przy czym do wytwarzania kompozytu używa się topnika, którego cząstki mają powierzchnię zmodyfikowaną małowcząsteczkowymi związkami krzemooorganicznymi, korzystnie z grupy metylosilanów i/lub winylosilanów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że modyfikacji cząstek topnika używanego do wytwarzania kompozytu dokonuje się przez wprowadzenie cząstek topnika do roztworu zawierającego małowcząsteczkowe związki krzemooorganiczne w ilości od 1 do 30 g na 100 g topnika, w rozpuszczalniku stanowiącym mieszaninę acetonu i promotora hydrolizy w postaci słabego kwasu lub słabej zasady, korzystnie kwasu octowego, przy czym roztwór zawiera 10 do 100 ml rozpuszczalnika na 1 g topnika, a zawartość promotora hydrolizy wynosi od 0,001 do 1 ml na 1 g małowcząsteczkowych związków krzemooorganicznych, po czym zawieszinę cząstek topnika w roztworze miesza się korzystnie przez 2 godziny, odsącza cząstki topnika, przepłukuje je i suszy, korzystnie próżniowo.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sieciowanie kompozytu prowadzi się w temperaturze 130°C.

