RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **224691** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413304**

(22) Data zgłoszenia: **23.02.2012**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie: **398214**

(51) Int.Cl.
C08L 83/04 (2006.01)
H01B 3/46 (2006.01)
H01B 7/29 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(54) **Sposób modyfikacji powierzchni cząstek topnika stosowanego do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.09.2013 BUP 18/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2017 WUP 01/17

(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. Patrycja Rosół

PL 224691 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji powierzchni cząstek topnika stosowanego do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych, 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 US6239378 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 „Optimatisation of the ceramic chase for ceramizable silicone rubber based composites" (Advances in Science and Technology, Vol. 66, 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 US7652090 znana jest ognioodporna kompozycja zawierająca polimer silikonowy i mikę, a ponadto szkło, o temperaturze mięknięcia 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 przetwórstwie, z uwagi na słabe właściwości reologiczne. Aby poprawić wytrzymałość kompozytów, napełniacze poddaje się modyfikacji silanami, w wyniku której 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 modyfikacji powierzchni cząstek topnika stosowanego do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych, które oprócz topnika będącego niskotopliwym szkłem, zawierają elastomery metylowinylosilikonowe o stopniu polimeryzacji od 1 500 do 2 000 i średniej wagowo masie cząsteczkowej od 550 000 do 750 000, pirogeniczną krzemionkę, aktywną ceramicznie fazę mineralną zawierającą minerały i/lub związki nieorganiczne, charakteryzuje się według wynalazku tym, że cząstki topnika o wielkości 3 do 40 μm, a korzystnie 3–20 μm, będącego niskotopliwym szkłem z układu SiO_2-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3 lub SiO_2-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3 wprowadza się do roztworu zawierającego małocząsteczkowe związki krzemoorganiczne, korzystnie z grupy metylosilanów i/lub winylosilanów, 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, 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 małocząsteczkowych związków krzemoorganicznych, po czym zawiesinę cząstek topnika w roztworze miesza się przez czas potrzebny do adsorpcji małocząsteczkowych związków krzemoorganicznych na powierzchni cząstek topnika, korzystnie przez 2 godziny, odsącza cząstki topnika, przepłukuje je i suszy, korzystnie próżniowo.

Korzystnie jako promotor hydrolizy stosuje się kwas octowy.

Topnik, którego powierzchnię cząstek poddano modyfikacji według niniejszego wynalazku, po wprowadzeniu go jako składnika do mieszaniny, z której wytwarza się kompozyty silikonowe, wywiera korzystny wpływ na ich właściwości mechaniczne, 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 zawierających cząstki topnika o zmodyfikowanej powierzchni, tworzy się ciągła i odporna mechanicznie warstwa ceramiczna.

Wynalazek objaśniono poniżej w przykładach jego realizacji, przy czym przykłady 1 i 3 dotyczą sposobu modyfikacji powierzchni cząstek topnika, a przykłady 2 i 4 jego zastosowania do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych.

P r z y k ł a d 1

Modyfikację powierzchni cząstek topnika przeprowadzono w następujący sposób: sporządzono roztwór 5 g winylotrimetoksysilanu w 500 ml acetonu, do którego dodano 1 ml wody dejonizowanej oraz 0,5 ml kwasu octowego, celem umożliwienia hydrolizy grup metoksylowych do silanolowych. Roztwór odstawiono na 1 godzinę, po czym zalano nim topnik w postaci niskotopliwego szkła z układu SiO_2-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3 o średniej wielkości cząstek 20 μm i temperaturze mięknięcia 420°C, i zawiesinę poddano mieszaniu 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.

P r z y k ł a d 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 40 części wagowych pirogenicznej krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m^2/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 cząstek topnika o powierzchni zmodyfikowanej sposobem opisanym w przykładzie 1.

Po homogenizacji składników kompozyt zmieszano z 1,2% wagowymi nadtlenku 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.

T a b e l a

Badane wielkości	Kompozyt zawierający niezmodyfikowany topnik	Kompozyt zawierający zmodyfikowany topnik
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
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 3

Modyfikację powierzchni cząstek topnika przeprowadzono jak w przykładzie 1, z tym, że użyto topnika w postaci niskotopliwego szkła z układu SiO_2-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3, charakteryzującego się średnią wielkością cząstek 20 μm i temperaturą mięknięcia 450°C.

Przykład 4

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 m^2/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 cząstek topnika o powierzchni zmodyfikowanej sposobem opisanym w przykładzie 3.

Po homogenizacji składników kompozyt zmieszano z 1,2% wagowymi nadtlenku 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 45 części wagowych niemodyfikowanego topnika. Wyniki badań przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela

Badane wielkości	Kompozyt zawierający niezmodyfikowany topnik	Kompozyt zawierający zmodyfikowany topnik
Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	5,0	5,5
Odporność na rozdzieranie [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 modyfikacji powierzchni cząstek topnika stosowanego do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych, które oprócz topnika będącego niskotopliwym szkłem, zawierają elastomery metylowinylosilikonowe o stopniu polimeryzacji od 1 500 do 2 000 i średniej wagowo masie cząsteczkowej od 550 000 do 750 000, pirogeniczną krzemionkę, aktywną ceramicznie fazę mineralną zawierającą minerały i/lub związki nieorganiczne, **znamienny tym**, że cząstki topnika o wielkości 3 do 40 μm, a korzystnie 3–20 μm, będącego niskotopliwym szkłem z układu SiO_2-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3 lub SiO_2-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3 wprowadza się do roztworu zawierającego małocząsteczkowe związki krzemoorganiczne, korzystnie z grupy metylosilanów i/lub winylosilanów, 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, 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 małocząsteczkowych związków krzemoorganicznych, po czym zawiesinę cząstek topnika w roztworze miesza się korzystnie przez 2 godziny, odsącza cząstki topnika, przepłukuje je i suszy, korzystnie próżniowo.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako promotor hydrolizy stosuje się kwas octowy.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)