RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227567** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **397998**

(22) Data zgłoszenia: **03.02.2012**

(51) Int.Cl.
H01B 3/46 (2006.01)
H01B 7/29 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.08.2013 BUP 16/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.12.2017 WUP 12/17

(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
GRZEGORZ PARYS, Piastów, PL
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
KRZYSZTOF HABERKO, Kraków, PL
DARIUSZ BIELIŃSKI, Zgierz, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jolanta Woźniak

PL 227567 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych, o właściwościach powłokowych i izolacyjnych, przeznaczonych do stosowania w przemyśle kablowym, na osłony przewodów elektrycznych.

Stosowanie w przemyśle kablowym kompozytów silikonowych ulegających ceramizacji w czasie pożaru, jest ogólnie znane. Ma ono na celu wytworzenie ognioodpornych kabli energetycznych, umożliwiających zasilanie instalacji i urządzeń zwiększających bezpieczeństwo w czasie pożaru, w budynkach lub obiektach, o podwyższonych wymaganiach przeciwpożarowych.

Kompozyty takie składają się z napełnionych krzemionką pirogeniczną elastomerów silikonowych zdolnych, w podwyższonej temperaturze, do wulkanizacji pod wpływem nadtlenków organicznych, środków uniepalniających i związków niemetalicznych lub mineralnych aktywnych ceramicznie, w wysokich temperaturach.

Ważnym składnikiem kompozytów silikonowych ulegających ceramizacji są promotory i prekursory ceramizacji, inicjujące i wspomagające tworzenie się szkieletu ceramicznego zabezpieczającego między innymi przed obsypywaniem się osłony kabla w czasie pożaru, w chwili, gdy ze wzrostem temperatury otoczenia, degradacji termicznej ulegają części organiczne fazy polimerowej, a aktywne ceramicznie składniki fazy mineralnej, siłami samej adhezji, nie są w stanie zapewnić odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej osłony.

Aktywność promotorów i prekursorów odgrywa również podstawową rolę w szybkości tworzenia się ceramicznej osłony kabla, która oczekiwane właściwości mechaniczne, według obowiązujących kryteriów wynikających ze stanu techniki, powinna uzyskać, w temperaturze 900–1100°C, najpóźniej w czasie 60 sekund. Zachodząca z tak dużą szybkością ceramizacja materiału kompozytowego powoduje również, że powstająca pod wpływem wysokiej temperatury zewnętrzna warstwa ceramiczna osłony kabla, działa jak bardzo dobra izolacja termiczna opóźniająca szybkość termicznej degradacji fazy polimerowej kompozytu, co korzystnie wpływa na zachowanie ciągłości właściwości fizycznych osłony i wykształcenie się czerepu ceramicznego o dobrych właściwościach mechanicznych, a przy korzystnie dobranym składzie fazy mineralnej, którą w odpowiednich procesach technologicznych łączy się z matrycą polimerową i wydłuża zachowanie użytkowych funkcji przewodów elektrycznych, poddawanych wysokim temperaturom, w czasie pożaru.

Aktywnym promotorem ceramizacji jest krzemionka o bardzo wysokim stopniu rozdrobnienia.

Sposób wytwarzania ognioodpornych kompozytów silikonowych opisany jest w wielu ogólnie dostępnych publikacjach (np. J. Mansouri, R. P. Burford, Y. B. Cheng, L. Hanu, Journal of Materials Science 40 (2005) 5741–5749) oraz w szeregu opisach patentowych. I tak na przykład znany z opisu patentowego US6239378 utwardzalny kompozyt silikonowy zawiera: 30–90% wagowych termoutwardzalnego polimeru siloksanowego, zawierającego co najmniej 2 grupy alkenylowe na cząsteczkę, 1–65% wagowych wypełniacza w postaci krzemionki oraz 5–70% wagowych wollastonitu o średniej wielkości cząstek od 2 do 30 μm.

Z kolei z opisu US6051642 znany jest silikonowy kompozyt odporny na wysokie temperatury zawierający : przynajmniej jeden rozdrobniony minerał krzemianowy, przynajmniej jeden rozdrobniony minerał krzemianowy zawierający pirofilit i polimer silikonowy, przy czym stosunek przynajmniej jednego składnika krzemianowego do polimeru silikonowego wynosi przynajmniej 20% wagowych, ponadto kompozycja zawiera przynajmniej jeden dodatek wypełniający i stabilizujący cieplnie, który występuje w postaci proszku i jest homogenicznie wymieszany z przynajmniej jednym polimerem silikonowym. Ponadto kompozycja, zawiera przynajmniej jeden minerał zbudowany z tetraedrów SiO_4 wyselekcjonowany z grupy zawierającej glin, magnez, wapń i żelazo.

Znane są sposoby wytwarzania nanokrzemionki w matrycy polimerowej stanowiącej fazę krzemoorganiczną, w silikonowym kompozycie ceramizującym. Sposoby te polegają na homogenicznym wymieszaniu tetraetoksysilanu z elastomerem silikonowym i hydrolitycznym rozkładzie tego związku, wobec takich katalizatorów jak wodny roztwór amoniaku lub etyloaminy. Udział wody w tym procesie jest niezbędny, ponieważ hydrolityczny rozpad tetraetoksysilanu z utworzeniem nanokrzemionki, przebiega w myśl reakcji:

$$\mathbf{Si(OC_2H_5)_4 + 2\,H_2O \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_5OH}$$

Metoda ta (opisana przez J. E. Mark'a w publikacji pt. „Ceramic – modified elastomers" zamieszczonej w Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 565–570) wymaga

między innymi dodatkowych operacji technologicznych jak usunięcie z układu reagentów nadmiaru wody oraz stosowanych katalizatorów jak amoniak lub etyloamina.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do fazy polimerowej w postaci elastomeru metylowinylosilikonowego o stopniu polimeryzacji (dp) rzędu 1500–2000, średniej wagowo masie cząsteczkowej (M_w) rzędu 550000–750000 i molowej zawartości grup winylowych rzędu 0,07%–0,8% wprowadza się od 20–100 ppm katalizatora platynowego korzystnie w postaci platynianu 1,3-diwinylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego oraz od 30–50 części wagowych na 100 cz. wagowych elastomeru, pirogenicznej krzemionki o powierzchni właściwej od 120 m^2/g do 280 m^2/g. Napełnioną krzemionką fazę polimerową ogrzewa się w temperaturze od 110°C–130°C, wprowadzając fazy mineralne takie jak: tlenki lub wodorotlenki magnezu lub wapnia lub ich mieszaninę, w ilości od 0,5–18 części wagowych na 100 części wagowych osnowy polimerowej, a po ich zdyspergowaniu w środowisku elastomeru dodaje się w temperaturze 120°C ± 10°C proszek diatomitowy, korzystnie o uziarnieniu od 0,2–10 μm i zawartości od 5 do 8% wagowych wody z zadsorbowanym prekursorem krzemionki, korzystnie tetraetoksysilanem, przy czym wprowadza się od 3 do 25 części wagowych silanu na 100 części wagowych proszku diatomitowego. Następujący gwałtowny hydrolityczny rozpad prekursora krzemionki pod wpływem zawartej w proszku diatomitowym wody powoduje powstanie „*in situ*" na powierzchni cząstek diatomitu nanokrzemionki, z równoczesnym odparowaniem nadmiaru wilgoci i powstającego w reakcji hydrolizy alkoholu etylowego. W końcowym etapie dodaje się wodorotlenek glinu w ilości od 5–35 części wagowych i dwutlenek tytanu w ilości od 0,5–3 części wagowych na 100 części wagowych matrycy polimerowej, następnie kompozyt sieciuje się, korzystnie za pomocą 0,8% wagowych nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoilu), w czasie 15 minut, w temperaturze 120°C.

P r z y k ł a d 1

Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego, o średniej wagowo masie cząsteczkowej M_w = 680 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,07%, wprowadza się, w temperaturze 140°C, 40 części wagowych pirogenicznej krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m^2/g oraz katalizator platynowy w postaci platynianu 1,3-diwinylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego, w takiej ilości aby zawartość platyny w elastomerze wynosiła 50 ppm. Otrzymaną fazę polimerową chłodzi się do temperatury 110°C i w tej temperaturze dodaje się 8 części wagowych tlenku lub wodorotlenku magnezu, 5 części wagowych tlenku lub wodorotlenku wapnia, 28 części wagowych proszku diatomitowego o uziarnieniu od 0,2–10 μm, który zawiera 5,4 części wagowe tetraetoksysilanu, 10 części wagowych wodorotlenku glinu i 2 części wagowe tlenku tytanu.

W tych warunkach następuje gwałtowny hydrolityczny rozpad tetraetoksysilanu pod wpływem zawartej w proszku diatomitowym wody powoduje powstanie „*in situ*" na powierzchni cząstek diatomitu nanokrzemionki, z równoczesnym odparowaniem nadmiaru wilgoci i powstającego w reakcji hydrolizy alkoholu etylowego.

Wytworzony kompozyt silikonowy, po usieciowaniu, za pomocą 0,8% wagowych nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoilu), w czasie 15 minut, w temperaturze 120°C, posiada następujące właściwości:

	Wyniki	**Wymagania przemysłu kablowego**
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	6,4	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	243	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	14,8	min. 12
Twardość [°ShA]	69	70 ± 5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

P r z y k ł a d 2

Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego, o średniej wagowo masie cząsteczkowej M_w = 730 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,2%, wprowadza się, w temperaturze 155°C, 45 części wagowych pirogenicznej krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m^2/g oraz katalizator platynowy, w ilości 40 ppm, w przeliczeniu na czystą platynę.

Do napełnionej krzemionką fazy polimerowej ochłodzonej do temperatury 120°C ± 10°C, wprowadza się 8 części wagowych tlenku lub wodorotlenku magnezu, 35 części wagowych proszku diatomitowego, zawierającego 7,1 części wagowe tetraetoksysilanu, 7 części wagowych wodorotlenku glinu i 1,5 części wagowych dwutlenku tytanu. Kompozyt miesza się w temperaturze pokojowej z 0,8% wagowymi nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoilu) i wulkanizuje się przez 10 minut, w temperaturze 130°C.

Otrzymany wulkanizat wykazuje następujące właściwości:

	Wyniki	**Wymagania przemysłu kablowego**
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,1	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	198	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	15,5	min. 12
Twardość [°ShA]	72	70 ± 5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych z elastomerów metylowinylosilikonowych o stopniu polimeryzacji (dp) 1 500–2 000, średniej wagowo masie cząsteczkowej (M_w) 550 000–750 000, do którego wprowadza się katalizator platynowy, pirogenicznej krzemionki o powierzchni właściwej 120 m^2/g oraz aktywnej ceramicznie fazy mineralnej zawierającej tlenki i/lub wodorotlenki magnezu, tlenki i/lub wodorotlenki wapnia, wodorotlenek glinu, dwutlenek tytanu i nanokrzemionkę, jako prekursora ceramizacji, ogrzaniu układu, **znamienny tym**, że do napełnionej krzemionką fazy polimerowej ze zdyspergowaną aktywną fazą mineralną dodaje się temperaturze 120°C±10°C proszek diatomitowy, korzystnie o uziarnieniu od 0,2–10 μm z zadsorbowanym prekursorem krzemionki, korzystnie tetraetoksysilanem, przy czym wprowadza się od 3 do 25 części wagowych prekursora krzemionki na 100 części wagowych pudru diatomitowego, po czym wskutek hydrolitycznego rozpadu prekursora krzemionki powstaje „ *in situ*" na powierzchni cząstek diatomitu nanokrzemionka, w końcowym etapie dodaje się wodorotlenek glinu w ilości od 5–35 części wagowych i dwutlenek tytanu w ilości od 0,5–3 części wagowych na 100 części wagowych matrycy polimerowej, a kompozyt sieciuje się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proszek diatomitowy zawiera od 5 do 8% wagowych wody.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozyt sieciuje się, za pomocą 0,8% wagowych nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoilu), w czasie 15 minut, w temperaturze 120°C.

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