

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **230340**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **414950**

(22) Data zgłoszenia: **25.11.2015**

(51) Int.Cl.

C08L 67/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

C08K 3/016 (2018.01)

C08K 3/105 (2018.01)

C08J 3/20 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych
o zmniejszonej palności i dymotwórczości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.06.2017 BUP 12/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH ZATORSKI, Warszawa, PL
KAMILA MARIA SAŁASIŃSKA, Piaseczno, PL
MACIEJ ADRIAN CELIŃSKI,
Skarżysko-Kamienna, PL
TADEUSZ KRZYSZTOF MACIEJEWSKI,
Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 230340 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierających wielościenne nanorurki węglowe i zespół bezhalogenowych środków uniepalniających.

Proces fizyko-chemiczny określany jako spalanie tworzyw sztucznych jest egzotermiczną reakcją katalityczną utleniania związków organicznych podtrzymywaną przez energię dostarczaną w postaci ciepła oraz tworzące się wolne rodniki [1]. Zapalenie się tworzywa sztucznego warunkowane jest jego zdolnością do akumulacji ciepła i może być wywołane nawet przez jego małokaloryczne źródło tj. iskra elektryczna, czy niedopałek papierosa. Spalanie polimerów dzieli się na kilka etapów, podczas których dochodzi do nagrzania materiału do temperatury rozkładu (termicznego lub tlenowego) i przekształcenia go, w gromadzące się na powierzchni tworzywa, lotne składniki o wysokiej palności. Czynnikiem utleniającym jest dostarczany z powietrza tlen, którego oddziaływanie z produktami rozkładu tworzywa warunkowane jest zjawiskami dyfuzji. W wyniku połączenia palnych substratów oraz tlenu wydziela się światło i ciepło ogrzewające kolejne partie tworzywa, a powstające produkty pirolizy sprzyjają samopodtrzymywaniu się płomienia. Różnorodność reakcji chemicznych, zachodząca podczas spalania zarówno w fazie skondensowanej, pośredniej, jak i gazowej, wynika z faktu, iż polimery są substancjami wieloskładnikowymi, o różnej budowie chemicznej, stopniu polimeryzacji oraz rodzaju i udziale środków modyfikujących (napelniacze, barwniki, katalizatory, porofory itp.) Przyjmuje się, iż proces spalania w dużej mierze warunkowany jest poprzez: skład, budowę chemiczną i gęstość tworzywa, ale również porowatość powierzchni, objętość, kształt, czy strukturę wyrobu [1, 2]. Tworzywa usieciowane, do których należą nienasycone żywice poliestrowe, charakteryzują się wyższą termostabilnością w porównaniu do polimerów termoplastycznych i w przeciwieństwie do nich nie podlegają uprzedniemu upłynnieniu, a jedynie jednoetapowemu procesowi destrukcji [2].

W celu określenia cech pożarowych materiałów polimerowych wyznacza się szereg wskaźników, tj.: zapalność materiału, szybkość wydzielania ciepła, emisje dymu, toksyczność gazowych produktów pirolizy i spalania, czy stopień zwęglenia po spalaniu [2]. Kluczowym spośród wymienionych jest szybkość wydzielania ciepła (*Heat Release Rate*), warunkująca zdolność szerzenia się płomienia, a także przeżywalność osób objętych pożarem [2]. Paleniu się tworzyw sztucznych towarzyszy wydzielanie się znacznych ilości dymu, który może zawierać substancje toksyczne i ograniczać widoczność, przez co jest powodem paniki oraz utrudnia akcję ratunkową. Szacuje się, iż zagrożenia powodowane przez dym są powodem śmierci aż 80% ofiar pożarów [2, 3].

Ze względu na wysoką temperaturę płomienia, dochodzącą nawet do 1300÷1400°C, całkowite uniepalnienie polimerów jest niemożliwe. Ograniczenie palenia tego rodzaju materiałów może zostać zrealizowane poprzez modyfikację tworzywa, prowadzącą do powstania materiału o wyższej stabilności termicznej. Tańszym i łatwiejszym w realizacji rozwiązaniem jest dodawanie środków opóźniających ich zapalenie i hamujących proces spalania. Działanie tego rodzaju fizycznych bądź chemicznych modyfikacji polega zazwyczaj na: ograniczeniu rozkładu termicznego i stężenia składników palnych, inhibowaniu wolnych rodników poprzez ich wychwytywanie lub zastępowanie mniej reaktywnymi, rozcieńczeniu mieszaniny w wyniku wydzielania gazów obojętnych, generowanie reakcji endotermicznych obniżających temperaturę w strefie spalania, czy tworzeniu warstwy izolującej [1, 2]. Wyróżniamy, dodawane podczas syntezy lub sieciowania tworzyw, antypireny reaktywne, które podlegają wbudowaniu w cząsteczkę polimeru oraz niepodlegające chemicznemu wiązaniu związki addytywne [1, 2].

W przypadku nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP) zwiększenie odporności na działanie wysokiej temperatury i ognia uzyskuje się głównie poprzez wprowadzenie środków zmniejszających palność (antypirenów). Stosowanymi dotychczas antypirenami były głównie związki halogenowe (np. bezwodnik tetrabromoftalowy z trójtlenkiem antymonu) [4], użycie których, ze względu na wydzielanie się związków o działaniu korozyjnych i drażniących, jest obecnie ograniczane w krajach Unii Europejskiej [4]. Przykładem bezhalogenowych substancji wykorzystywanych z powodzeniem do ograniczenia palności żywic poliestrowych są związki fosforu (fosforany tris(2-chloroetylu), tris(2,3-dibromopropyl)-trikrezolu, tris(1-chloro-2-pro-pylu), (2,3-dioksa-1-oksa-2-dimetylowego), tlenki lub wodorotlenki metali (związki cyno-cynkowe), a także związki boru (boran cynku, kwas borowy, boran wapnia) [5]. Inną zyskującą na znaczeniu metodą jest stosowanie, zawierających kwas nieorganiczny, związek azotowy i związek polimerowy z ugrupowaniami hydroksylowymi, układów pęczniejących (tzw. intumescent), podczas spalania których na powierzchni polimeru powstaje spieniona warstwa zwęglenia [2]. Niestety dodanie komercyjnych środków uniepalniających w ilości zapewniających ich skuteczne działanie (nawet 60% mas.)

wiąże się zazwyczaj z pogorszeniem cech użytkowych i może powodować trudności w przetwórstwie [1, 2]. Zdarza się również, że zastosowany środek uniepalniający wpływa korzystnie na zapalność tworzywa i/lub szybkość uwalniania ciepła do otoczenia, ale w momencie zapalenia materiału powoduje wydzielanie znacznych ilości dymów (antypireny halogenowe, związki fosforu i melaminy) oraz gazów o działaniu korodującym, drażniącym lub wręcz toksycznym dla objętych obszarem osób i mienia [1]. Jednoczesne ograniczenia palności i dymotwórczości tworzyw polimerowych jest obecnie przedmiotem licznych badań prowadzonych przez jednostki badawczo-rozwojowe i koncerny chemiczne na całym świecie.

Interesującym kierunkiem w dziedzinie uniepalniania tworzyw jest ich modyfikacja z wykorzystaniem kilku procent napełniaczy w postaci nanometrycznej (nanorurki, tlenki metali) prowadząca do zwiększenia ich termostabilności i ognioodporności. Obecność nanonapełniaczy wpływa na proces degradacji polimeru i poprzez tworzenie zwęgliny oraz wymiatanie wolnych rodników (nanocząstki nieorganiczne), hamuje ilość wydzielającego się podczas palenia tworzywa ciepła i dymów, a także ogranicza utratę masy materiału [2, 5–7]. Redukcja ilości środków uniepalniających, przy jednoczesnym zachowaniu pożądanej ognioodporności materiału, jest również możliwa dzięki występowaniu zjawiska synergizmu. Dowiedziono, iż sumaryczny efekt współdziałania wybranych grup antypirenów (tlenki antymonu i halogen, brom i fosfor, brom i chlor, azot i fosfor), a także uniepalniaczy i nanonapełniaczy (poliedryczne oligomeryczne silseskwiksany ze związkami fosforu), prowadzi do zwiększenia działania uniepalniającego poszczególnych składników w porównaniu do skuteczności jaką wykazują podczas ich indywidualnego zastosowania [1, 2]. W przypadku nienasyconych żywic poliestrowych efekt synergiczny został zaobserwowany m.in. dla układu fosfor – azot, w tym przede wszystkim polifosforanu amoniowego i poli(fosforanu melaminy).

Należy podkreślić, iż efekt współdziałania nie zależy od stosunku wagowego układu, a jedynie od użytych związków azotu [2].

Znane są z polskich opisów patentowych 195392, 198605, 214525 oraz 213760 sposoby uniepalniania tworzyw usieciowanych. Pierwszy z w/w dotyczył sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności charakteryzującej się tym, że zawierała 34÷79 części wagowych mieszanych polieteroli, 15÷30 części wagowych dibromobutendiolu jako antypirenu reaktywnego, 5÷35 części wagowych 2-(2-hydroksyetylo)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu jako antypirenu reaktywnego, 10–20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego – frakcji pentanowej (n-pentan/izopentan 25:75) i wody oraz 5÷30 części wagowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę jako katalizatora i środek powierzchniowo czynny – kopolimer krzemooorganiczno poliestrowy. Twórcy wynalazku odnotowali wzrost indeksu tlenowego, który dla sztywnych pianek poliuretanowych wynosi zazwyczaj około 20, do wartości 24 a nawet 27,6 w przypadku opisanych materiałów. Przedmiotem kolejnego patentu również była sztywna pianka poliuretanowa o obniżonej palności powstała w wyniku reakcji przedmieszki polioliowej w ilości 24÷90 części wagowych, katalizatora w ilości 1,0÷2,5 części wagowych w stosunku do przedmieszki polioliowej, 1,5÷4,0 części wagowych środka powierzchniowoczynnego, 10÷30 części wagowych czynnika spieniającego, antypirenów zawierających brom i fosfor w ilościach od 5 do 40% wagowych elementów uniepalniających w stosunku do całej ilości przedmieszki polioliowej oraz czynnika izocyjanianowego (indeks IC 2÷3), a także katalizatora trimeryzacji w ilości 3,0÷5,0 części wagowych w stosunku do obliczonego nadmiaru czynnika izocyjanianowego. Wartości indeksu tlenowego dla przedstawionych w dokumencie pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności wyniosły od niespełna 25 do ponad 30, podczas gdy dla materiału porównawczego 22,1. Trzeci przytoczony sposób dotyczył kompozycji antypirenów zmniejszającej palność tworzyw sztucznych, w tym przede wszystkim poliuretanów oraz innych tworzyw termousieciowanych. Zaproponowana kompozycja składała się z polifosforanu amonu w ilości 20÷35% wagowych, fosforanu dimetylo propyłu w ilości 20÷35% wagowych oraz wodorotlenku glinu III w ilości 30÷60% wagowych. Wprowadzenie przytoczonego układu antypirenów bezhalogenowych przyczyniło się do zwiększenia wartości indeksu tlenowego z 25,42 dla poliuretanu niemodyfikowanego do 29,36 lub nawet 34,84 w przypadku materiałów stanowiących przedmiot wynalazku. Kolejny opis wynalazku ujawnia elastyczną piankę poliuretanową charakteryzująca się tym, że w procesie formowania kształtek dodawano środek uniepalniający w postaci mieszaniny grafitu w ilości od 10% do 20% jednostek wagowych i fyrolu w granicach od 10% do 20% wagowych. Indeks tlenowy dla materiału modyfikowanego opisany środkiem wyniósł 36.

Znana jest również z polskiego opisu P.399234 wielowarstwowa płyta okładzinowa wykonana na płycie ze spienionego polistyrenu wytwarzanego na bazie żywicy polistyrenowej, zawierająca środek

niepalniający w postaci sześciobromocyklodekdanu w ilości powyżej 0,1% wag., z naniesioną masą klejowo-szpachlową siatką zbrojową i gruntem w postaci mieszaniny dyspersji styrenowo-akrylowej z odpowiednio dobranym układem wypełniaczy. Z kolei z polskiego opisu 166747 znana jest rura warstwowa z rdzeniem rurowym pokrytym adhezyjną warstwą i laminowaną powłokami z włókna szklanego wysyconego poliestrową kompozycją zawierającą samogasnącą nienasyconą żywicę poliestrową w ilości 100 części wagowych, co najmniej jeden antypiren w postaci soli i/lub estru kwasów fosforowych w ilości do 20 części wagowych, antystatyk i katalizatory.

Patent europejski EP 0450403 opisuje niepalniąco piankę poliuretanową zawierającą środek niepalniający w postaci grafitu i melaminy w proporcjach 1:3 do 2: 3, przy udziale środka w ogólnej masie pianki na poziomie 20÷40%. Inny dokument o numerze CN104194586 (A) ujawnia natomiast skład ognioodpornej farby na bazie nienasyconej żywicy poliestrowej przygotowanej z wykorzystaniem następujących surowców podanych w częściach wagowych: 20÷25 części nienasyconej żywicy poliestrowej, 20÷25 części żywicy aminowej, 2÷3 części kwasu ascorbinowego, 1÷2 części chlorku mirystylo-trimetylo-amonu, 10÷12 części triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA), 2÷5 części bromku tetrabutylu amonu, 1÷2 części tlenku itru, 9÷12 części heptanianu allilu, 22÷25 części akrylanu dimetyloaminoetylowego, 1,5÷2,5 części izocyjanuranu triallilu, 2÷3 części chlorku tributylu cyny, 1,1÷1,3 części katalizatora CZ, 5÷9 części diaminodifenylo metanu, 5÷6 części dodatków, 10÷12 części dimetylobenzenu i 10÷12 części octanu butylu. W opisie patentowym nr CN102993664 (A) przedstawiono z kolei niepalniąco nienasyconą żywicę poliestrową wytworzoną z podanych w częściach wagowych surowców tj.: 20÷24 części nienasyconej żywicy poliestrowej, 14÷16 części dodatku obniżającego skurcz, 0,25÷0,45 części inicjatora, 0,003÷0,01 części inhibitora polimeryzacji, 0,06÷0,15 części tlenku metalu, 80÷95 części wypełniacza, 4÷5 części krystalicznych wiskersów węgla krzemu, 5÷10 części niepalniacza, 1,2÷1,6 części środka porotwórczego, 22÷27 części włókien wzmacniających i 2÷3 części gumy akrylonitrylobutadienowej w postaci nanometrycznej. Tymczasem patent numer US4246163 przedstawia kompozycje utwardzalnych alifatycznych żywic poliestrowych uzyskanych z alifatycznych nienasyconych kwasów polikarboksylowych i polioli oraz sieciującego alifatycznego monomeru winylowego, dla których dzięki modyfikacji hydratami aluminiowymi odnotowano wysokie wartości wskaźnika tlenowego oraz niską gęstość dymu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierających wielościennie nanorurki węglowe oraz zespół dwóch lub trzech antypirenów bezhalogenowych. Zaproponowany system środków niepalniających, wprowadzany do nieutwardzonej nienasyconej żywicy poliestrowej według wynalazku składa się z: wielościennych nanorurek węglowych w ilości 1÷2% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, antypirenu zawierającego 93% wagowych mieszaniny aktywnej składającej się z P,P'-ditlenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylo fosfonianu (CAS: 42595-45-9) i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu (CAS: 41203-81-0) w ilości 12–17% względem masy nieutwardzonej żywicy, antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wagowych wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) w ilości 10÷15% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, oraz ewentualnie antypirenu w postaci siedmiowodnego docosatlenku dodecaboru tetracyнку (CAS 138265-88-0) w ilości do 7% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy. Ilość nanorurek oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 25–34% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się wielościennie nanorurki węglowe w ilości 1÷2% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy oraz antypiren zawierający 93% wagowych mieszaniny aktywnej składającej się z P,P'-ditlenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylo fosfonianu i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu w ilości 12–17% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy, a następnie poddaje procesowi mieszania. W kolejnym etapie wprowadza się do mieszaniny 1–2% wagowych inicjatora polimeryzacji, korzystnie nadtlenu metyloetyloketonu oraz 10–15% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) i ewentualnie antypiren w postaci siedmiowodnego docosatlenku dodecaboru tetracyнку w ilości do 7% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, przy czym ilość nanorurek oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 25–34% wagowych względem masy niepalnianej żywicy i ponownie poddaje procesowi mieszania. Następnie żywicę utwardza się. Ilość nanorurek oraz

wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 25–34% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, korzystnie 30% wagowych.

Korzystnie stosuje się nanorurki węglowe o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 µm lub nanorurki o średnicy 30÷50 nm i długości 10÷20 µm.

Palność i dymotwórczość badanych tworzyw sztucznych została zredukowana w wyniku wprowadzenia do niego układu wielościennych nanorurek węglowych i uniepalniaczy bezhalogenowych, prowadzące do powstania między użytymi komponentami synergicznego efektu uniepalniania. Do redukcji palności nienasyconych żywic poliestrowych użyto dostępne na rynku nanonapełniacze oraz antypireny z grupy związków organofosforowych i nieorganicznych pochodnych metali. Ograniczenie palności i równocześnie emisji dymów jest prawdopodobnie efektem wydzielania się gazowych substancji zmniejszających stężenie gazów palnych i czynnika utleniającego, a także obniżających temperaturę płomienia. Ponadto powstająca na powierzchni polimeru warstwa zwęglenia ogranicza dostęp wysokiej temperatury do głębszych warstw materiału, co hamuje proces jego destrukcji i efektywnie zmniejsza szybkość wydzielania się palnych substancji małocząsteczkowych.

Wyniki prowadzonych badań wykazały, że wytworzone w podany sposób nienasycone żywice poliestrowe, zawierające wielościenne nanorurki węglowe i dwa lub trzy uniepalniacze bezhalogenowe, charakteryzują się zredukowaną palnością i emisją dymów w porównaniu do nienasyconych żywic poliestrowych, a także żywic modyfikowanych układami antypirenów, z których jeden jest halogenowy, oraz systemami zawierającymi inne układy nanonapełniaczy i antypirenów bezhalogenowych.

Przedmiot wynalazku został objaśniony szczegółowo za pomocą zamieszczonych poniżej przykładów.

Przykład 1:

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano antypirenu zawierającego 93% mieszaniny aktywnej składającej się z P,P'-ditlenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylo fosfonianu (CAS: 42595-45-9) i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,2,3-dioksa fosforinianu (CAS: 41203-81-0) w ilości 15% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy oraz 2% mas. względem nieutwardzonej żywicy wielościennych nanorurek węglowych o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 µm, a następnie poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, a łączny czas mieszania wyniósł około 5 minut. W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji oraz 13% mas. względem ilości nieutwardzonej użytej żywicy antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2) i ponownie poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji trwającej niespełna 3 minuty ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie odlano próbki badawcze o zadanych wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytworzone materiały poddano serii badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (ISO 5660) oraz komory do badań dymotwórczości (ISO 5959) firmy Fire Testing Technology Ltd.

Spośród wyznaczanych w celu określenia właściwości palnych materiałów polimerowych cech pożarowych na szczególną uwagę zasługują dwa parametry tj.: szybkość wydzielania ciepła (Heat Release Rate) oraz ilość wydzielanych dymów. Ilość dymu w metodzie dynamicznej (kalorymetr stożkowy) wyznaczana jest m.in. za pomocą parametru określanego jako całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release), zaś w metodzie statycznej (komora dymotwórcza) za pomocą parametru określanego jako właściwa gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) i wskaźnika VOF4, dostarczającego informacji o ilości dymu wydzielającego się w ciągu pierwszych 4 minut pożaru, istotnych z punktu widzenia skutecznej ewakuacji ofiar.

Dodatkowo poniżej zamieszczono wartości maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (MAHRE), który pozwala prognozować o rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali. Uzyskanie relatywnie niskich wartości przytoczonych wskaźników zwiększa szansę uratowania ofiar i ograniczenia zasięgu pożaru. Dla celów porównawczych przedstawiono także czas zapłonu materiałów, korzystne jest, aby jego wartości, w przeciwieństwie do w/w parametrów, były relatywnie wysokie. Dla pozostałych parametrów, możliwych do wyznaczenia za pomocą stosowanych metod badawczych, w większości przypadków uzyskano raczej podobne wyniki.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660:

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 212,04 kW/m² (± 18,94),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 6099,55 m²/m² (± 308,76),
Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 158,68 kW/m² (± 8,19),
Czas zapłonu (TTI) – 62,50 s (± 3,11).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 975,98 (± 23,80),
Parametr VOF4 (VOF4) – 346,32 (± 77,57).

Przykład 2:

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano antypirenu zawierającego 93% składnika aktywnego zbudowanego z P,P'-ditlenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylo fosfonianu (CAS: 42595-45-9) i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,2,3-dioksa fosforinianu (CAS: 41203-81-0) w ilości 12% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy oraz 1% mas. względem nieutwardzonej żywicy wielościennych nanorurek węglowych o średnicy 30÷50 nm i długości 10÷20 μm, a następnie poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, a łączny czas mieszania wyniósł około 5 minut. W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji, a także uniepalniaczy w postaci antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2) w ilości 10% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy oraz 7% mas. względem nieutwardzonej żywicy siedmiowodnego docosatlenu dodecaboru tetracyonu (CAS 138265-88-0) i ponownie poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji trwającej niespełna 3 minuty ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie odlano próbki badawcze o zadanych wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytworzone materiały poddano serii badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (ISO 5660) oraz komory do badań dymotwórczości (ISO 5959) firmy Fire Testing Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660:

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 242,56 kW/m² (± 6,69),
Całkowita ilość dymu (TSR) – 6087,33 m²/m² (± 141,31),
Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 184,13 kW/m² (± 3,11),
Czas zapłonu (TTI) – 67,33 s (± 0,58).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 786,85 (± 5,01),
Parametr VOF4 (VOF4) – 295,43 (± 50,52).

Przykład 3 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano tożsame tworzywo sztuczne i technikę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy nieutwardzonej żywicy. Zmianie podlegały natomiast rodzaj użytego nanonapełniacza oraz zawartość procentowa poszczególnych środków uniepalniających względem polimeru.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano antypirenu zawierającego 93% mieszaniny aktywnej składającej się z P,P'-ditlenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylo fosfonianu (CAS: 42595-45-9) i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu (CAS: 41203-81-0) w ilości 12% mas. względem ilości użytej żywicy oraz 6 % mas. względem nieutwardzonej żywicy pochodnej montromoryllonu z rodziny gliniek nanokrzemianowych modyfikowanej długocząsteczkową aminą (25÷30% mas. oktadecyloamina), a następnie poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, a łączny czas mieszania wyniósł około 5 minut. W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji oraz 12% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2) i ponownie poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji trwającej niespełna 3 minuty ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie odlano próbki badawcze o zadanych wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytworzone materiały poddano serii badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (ISO 5660) oraz komory do badań dymotwórczości (ISO 5959) firmy Fire Testing Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660:

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 251,38 kW/m² (± 11,31),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 6018,30 m²/m² (± 268,04),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 172,47 kW/m² (± 4,89),

Czas zapłonu (TTI) – 66,00 s (± 4,58).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 1320,00 (± 0,00),

Parametr VOF4 (VOF4) – 532,88 (± 0,00).

P r z y k ł a d 4 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano tożsame tworzywo sztuczne i technikę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy nieutwardzonej żywicy. Zmianie podlegały natomiast rodzaj nanonapełniacza i antypirenow bezhalogenowych oraz ich procentowa zawartość względem polimeru.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano antypirenu zawierającego 93% składnika aktywnego zbudowanego z P,P'-ditenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylofosfonianu (CAS: 42595-45-9) i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu (CAS: 41203-81-0) w ilości 10% mas. względem ilości użytej żywicy oraz 1% mas. względem nieutwardzonej żywicy wielościennych nanorurek węglowych o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 µm oraz 4% mas. względem nieutwardzonej żywicy pochodnej krzemu w postaci poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu podstawionego grupami metylowymi, a następnie poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, a łączny czas mieszania wyniósł około 5 minut. W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. nadtlenku metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji, a także polifosforanu melaminy (CAS: 218768-84-4) w ilości 15% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy jako antypirenu i ponownie poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji trwającej niespełna 3 minuty ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie odlano próbki badawcze o zadanych wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytworzone materiały poddano serii badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (ISO 5660) oraz komory do badań dymotwórczości (ISO 5959) firmy Fire Testing Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660:

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 411,03 kW/m² (± 69,11),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 5955,27 m²/m² (± 496,17),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 256,00 kW/m² (± 11,79),

Czas zapłonu (TTI) – 40,67 s (± 2,08).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 1233,41 (± 149,98),

Parametr VOF4 (VOF4) - 713,26 (± 254,38).

P r z y k ł a d 5 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano tożsame tworzywo sztuczne i technikę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy żywicy. Zmianie podlegały natomiast rodzaj nanonapełniacza i antypirenow bezhalogenowych oraz ich procentowa zawartość względem polimeru.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano 9% mas. względem ilości użytej żywicy fosfonianu dimetylo propanu (CAS: 18755-43-6) jako antypirenu oraz 6% mas. względem nieutwardzonej żywicy pochodnej krzemu w postaci poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu podstawionego grupami metylowymi, a następnie poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, a łączny czas mieszania wyniósł około 5 minut. W kolejnym etapie wprowadzono do mieszaniny 1% mas. nadtlenku metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji, a także ortofosforanu melaminy (CAS: 20208-95-1) w ilości 15% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy jako antypirenu i ponownie poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji trwającej niespełna 3 minuty ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie odlano próbki badawcze o zadanych wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytworzone materiały poddano serii badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (ISO 5660) oraz komory do badań dymotwórczości (ISO 5959) firmy Fire Testing Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660:

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 335,47 kW/m² (± 20,29),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 5428,87 m²/m² (± 288,56),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 222,00 kW/m² (± 6,60),

Czas zapłonu (TTI) – 62,33 s (± 4,16).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 1200,52 (± 105,68),

Parametr VOF4 (VOF4) – 662,95 (± 83,73).

Przykład 6 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano tożsame tworzywo sztuczne i urządzenia do wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy żywicy. W przykładzie tym nie zastosowano natomiast nanonapełniaczy, a użyte środki uniepalniające stanowiły popularne antypireny, z których jeden to antypiren halogenowy.

Do nieutwardzonej nienasyconej ftalowej żywicy poliestrowej dodano po 15% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy fosforanu tris(2-chloroizopropylowego TCP (CAS: 13674-84-5) i tlenku dekabromodifenylowego DEKA (CAS: 1163-19-5) jako antypirenów oraz 1% mas. nadtlenu metyloetyloketonu (CAS: 1338-23-4) jako inicjatora polimeryzacji, a powstałą mieszaninę poddano procesowi mieszania wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. W celu uzyskania właściwej homogenizacji stosowano trzy prędkości odpowiadające 7000, 10000 oraz 17000 obr./min, tak by łączny czas trwania procesu nie przekroczył 3 minut. Następnie odlano próbki badawcze o zadanych wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytworzone materiały poddano serii badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (ISO 5660) oraz komory do badań dymotwórczości (ISO 5959) firmy Fire Testing Technology Ltd. Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660:

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 234,37 kW/m² (± 13,58),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 8496,17 m²/m² (± 498,96),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 160,07 kW/m² (± 7,57),

Czas zapłonu (TTI) – 52,33 s (± 3,79).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 1320,00 (± 0,00),

Parametr VOF4 (VOF4) – 613,26 (± 0,00).

Literatura:

1. Fabijański M., Problemy kolejnictwa, 2009, 149, 53.
2. Iwko J., Tworzywa sztuczne i chemia 2009, 6, 24.
3. Konecki M., Półka M., Polimery 2006, 51, 293.
4. Rakotomalala M., Wagner S., Döring M., Materials 2010, 3, 4300.
5. Kicko-Walczak E., Polimery 2008, 2, 126.
6. Pereira C.M.C., Herrero M., Labajos F., Rives V., Polym. Degrad. Stabil. 2009, 94, 939.
7. Tibiletti L., Longuet C., Ferry L., Coutelen P., Mas A., Robin J.J., Lopez-Cuesta J.M., Polym. Degrad. Stabil. 2011, 96, 67,

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierających wielościenne nanorurki węglowe oraz zespół antypirenów, **znamienny tym**, że do nieutwardzonej nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się wielościenne nanorurki węglowe w ilości 1÷2% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy oraz antypiren zawierający 93% wagowych mieszaniny aktywnej składającej się z P,P'-ditlenku bis[(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu-5-yl)metylo]metylo fosfonianu i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu w ilości 12–17% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy, a następnie poddaje procesowi mieszania po czym wprowadza się do mieszaniny 1–2% wagowych inicjatora polimeryzacji oraz 10–15% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenu

- sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) i ponownie poddaje procesowi mieszania, a następnie żywicę utwardza się, przy czym ilość nanorurek oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 25–34% wagowych względem masy uniepalnianej żywicy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że razem z antypirenem zawierającym co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) dodaje się antypiren w postaci siedmiowodnego docosatlenu dodecaboru tetracyнку w ilości do 7% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, przy czym ilość nanorurek oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 25–34% wagowych względem masy uniepalnianej żywicy.
 3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ilość nanorurek oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 30% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji stosuje się nadtlenuk metyloetyloketonu.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki węglowe o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 μm.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki węglowe o średnicy 30÷50 nm i długości 10÷20 μm.

