

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **231901**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419413**

(22) Data zgłoszenia: **09.11.2016**

(51) Int.Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C08G 59/00 (2006.01)

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2019 WUP 04/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 231901 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywic epoksydowych o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierających glinokrzemiany warstwowe 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 małokaloryczne źródło tj. iskrę elektryczną, 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 (plastyfikatory, barwniki, napelniacze 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].

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]. Brak widoczności, będący następstwem powstawania fazy gazowej i zawieszonych w niej produktów niecałkowitego spalania, jest powodem śmierci znacznej ilości ofiar [2, 3]. Kolejnym ważnym parametrem jest szybkość wydzielania ciepła, która poprzez oddziaływanie na temperaturę pożaru, warunkuje tempo jego rozwoju. Dowiedziono, iż dwukrotne zwiększenie szybkości uwalniania ciepła prowadzi do ponad trzykrotnej redukcji czasu przeżycia ludzi [4, 5]. Mając na uwadze fakt, iż na przeżywalność zasadniczy wpływ wywiera ilość wydzielanego dymu oraz szybkość wydzielania ciepła, bezpieczeństwo ogniowe wynikające z użycia tworzyw sztucznych może być przewidywane na podstawie badań laboratoryjnych wykonywanych m.in. z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego i komory do badań dymotwórczości. Zestawienie wyników analiz wykonanych z wykorzystaniem w/w urządzeń pozwala nie tylko na wyznaczenie parametrów istotnych z punktu widzenia palności materiałów, ale również umożliwia określenie zadymienia za pomocą metody kumulacyjnej (komora dymotwórcza) i metody przepływowej (kalorymetr stożkowy).

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 m.in. na: ograniczeniu rozkładu termicznego i stężenia małowcząsteczkowych palnych produktów rozkładu (tzw. wolne rodniki), inhibitowaniu wolnych rodników poprzez ich wychwytywanie lub zastępowanie mniej reaktywnymi, rozcieńczaniu mieszaniny w wyniku wydzielania gazów obojętnych, generowaniu 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 związku addytywne [1, 2].

Zwiększenie odporności tworzyw sztucznych na działanie wysokiej temperatury i ognia uzyskuje się zazwyczaj poprzez wprowadzenie środków zmniejszających palność. Stosowanymi dotychczas antypirenami były głównie niezwykle skuteczne związki halogenowe (chloru i bromu), użycie których, ze względu na emitowanie substancji o działaniu korozyjnym i drażniącym, a niekiedy również znacznych ilości dymu (antypireny bromowe), jest ograniczane w krajach Unii Europejskiej i USA na podstawie dokonywanych zmian legislacyjnych (m.in. rozporządzenie REACH, dyrektywa RoHS) [6, 7]. Spośród substancji obecnie wykorzystywanych w Europie do ograniczenia palności należy wymienić kolejno: wodorotlenek glinu, związki fosforoorganiczne, antypireny na bazie bromu i chloru oraz tlenki antymonu [8]. Niestety dodanie komercyjnych środków uniepalniających w ilościach 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 opóźnia zapłon tworzywa i/lub redukuje szybkość uwalniania ciepła do otoczenia, ale w momencie zapalenia materiału powoduje wydzielanie znacznych ilości dymów oraz gazów o działaniu toksycznym dla objętych pożarem 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 o wielkości nanometrycznej (nanorurki, tlenki metali) prowadząca do zwiększenia ich termostabilności i ognioodporności. Obecność nanonapełniaczy wpływa na przebieg procesu degradacji polimeru i tworzenie zwęgliny, przez co hamuje ilość wydzielającego się podczas palenia ciepła i dymów, a także ogranicza utratę masy materiału [2, 8–10]. Redukcja ilości środków uniepalniających, przy jednoczesnym zachowaniu pożądanej ognioodporności materiału, jest także możliwa dzięki występowaniu zjawiska synergizmu. Dowiedziono, iż sumaryczny efekt współdziałania wybranych grup antypirenowych (tlenki antymonu i halogen, brom i fosfor, brom i chlor, azot i fosfor), a także uniepalniaczy i nanonapełniaczy (poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany ze związkami fosforu), prowadzi do zwiększenia działania uniepalniającego składników, w porównaniu do skuteczności jaką wykazują podczas ich indywidualnego zastosowania [1, 2]. Należy podkreślić, iż efekt współdziałania nie zależy od stosunku wagowego układu, a jedynie od użytych substancji [2].

Liczba patentów dotycząca modyfikacji tworzyw sztucznych, prowadząca do wytworzenia materiału o zredukowanej palności, świadczy o ogromnym zapotrzebowaniu na tego rodzaju rozwiązania. W opisie patentowym JP2006526683 (A) autorzy przedstawiają kompozycję epoksydową stosowaną do produkcji obwodów drukowanych. W skład uniepalnionego tworzywa wchodzi: epoksydowa żywica nowolakowa, przyspieszacz imidazolowy w ilości 0÷4% względem masy użytej żywicy, bromowany utwardzacz fenolowy o zawartości bromu od 40 do 70% w ilości 20÷120% względem masy użytej żywicy oraz komercyjny glinokrzemian warstwowy Cloisite-20A, będący mieszaniną montmorylonitu (minerału pochodzenia naturalnego z grupy krzemianów) i czwartorzędowej soli amonowej uwodornionego łou, w ilości 0,1÷20% względem masy użytej żywicy.

W patencie US 7504451 B1 przedstawiono kompozycję uniepalniającą, zawierającą glinokrzemian warstwowy Cloisite-20A oraz wodorotlenek glinu (Nr CAS: 21645-51-2) do zastosowania m.in. w żywicy epoksydowej. Patent obejmuje modyfikację ilościową kompozycji w zakresie od 10 do 90% masowych dla poszczególnych składników.

Wynalazek opisany w patencie US 20070219295 A1 dotyczy nowego utwardzacza o właściwościach uniepalniających, są to związki z grupy polifosfonianów do zastosowania w żywicy epoksydowej. Autorzy zastrzegli mieszaniny zawierające od 5 do 50% mas. polifosfonianu w całkowitej masie materiału.

W patencie US 6337363 B1 z kolei przedstawiono kompozycję żywic epoksydowych z niehalogenowymi antypirenami, które nie zawierają w strukturze fosforu. Wynalazek dotyczy kompozycji epoksydowych zawierających utwardzacz nowolakowy w ilości 40÷60% względem masy użytej żywicy oraz roztwór kserozelu nowolakowo-krzemionkowego w ilości 5÷60% względem masy użytej żywicy. Zgodnie ze standardem UL-94 wszystkie otrzymane żywice uzyskały poziom uniepalnienia V0.

W kolejnym patencie US 5760106 A opisano kompozyt o osnowie z nowolakowej żywicy epoksydowej modyfikowany glinokrzemianami warstwowymi. W skład kompozycji wchodzi: nowolakowa żywica epoksydowa na bazie Bisfenolu F (CAS: 87139-40-0) oraz warstwowe glinokrzemiany pochodzenia naturalnego (montmorylonit, hektoryt, saponit itp.), a także ich syntetyczne pochodne (fluorek hektorytu, laponit itp.) w ilości 5÷50% wagowych względem całkowitej masy kompozytu.

Patent US 3314912 A przedstawiono opis kompozycji żywic epoksydowych i organicznych fosforanów m.in. trimetylu fosforanu (CAS: 512-56-1), fosforynu trifenylowego (CAS: 101-02-0), fosforanu trikrezylu (CAS no. 1330-78-5) jako środków skutecznie zmniejszających lepkość nieusieciowanych żywic epoksydowych. Autorzy zastrzegają nieutwardzone kompozycje żywiczne o zawartość opisanych fosforanów w ilości 4÷40% względem masy użytej żywicy.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywic epoksydowych o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierających glinokrzemiany oraz zespół czterech antypirenowych bezhalogenowych. Zaproponowany system środków uniepalniających, wprowadzany do nieutwardzonej żywicy epoksydowej według wynalazku składa się z: glinokrzemianów warstwowych w ilości 5÷7% 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

i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2 metylo-1,3,2-dioksa fosforinianu w ilości 5÷7% względem masy nieutwardzonej żywicy, antypirenu w postaci fosforanu trietylu w ilości 2÷4% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wagowych wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) w ilości 6÷9% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, a także antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenku dodekaboru tetracyнку w ilości 6÷9% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy. Łączna ilość glinokrzemianów warstwowych oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 24÷36% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, korzystnie 30% wagowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do żywicy epoksydowej dodaje się glinokrzemiany warstwowe w ilości 5÷7% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, 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 5÷7% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy oraz antypiren w postaci fosforanu trietylu w ilości 2÷4% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, a następnie poddaje procesowi mieszania mechanicznego. W kolejnym etapie wprowadza się do mieszaniny 6÷9% wagowych antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenku dodekaboru tetracyнку oraz 6÷9% 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 poddaje procesowi mieszania. Następnie żywicę poddaje się procesowi odpowietrzania, dodaje utwardzacz i po ponownym wymieszaniu oraz odpowietrzeniu, utwardza. Łączna ilość glinokrzemianów warstwowych oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 24÷36% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, korzystnie 30% wagowych.

Korzystnie stosuje się glinokrzemiany warstwowe o rozmiarze cząstek $\leq 20 \mu\text{m}$, korzystnie z dodatkiem mieszaniny dimetylo-dialkilo amin o długości łańcucha alkilowego C14-C18 w ilości 35÷45% wagowych.

Palność i dymotwórczość badanych tworzyw sztucznych została zredukowana w wyniku wprowadzenia do niego układu glinokrzemianów warstwowych i uniepalniaczy bezhalogenowych, prowadzące do powstania między użytymi komponentami synergicznego efektu uniepalniania. Do ograniczenia palności żywicy epoksydowej użyto dostępne na rynku nanonapełniacze oraz antypireny z grupy związków organofosforowych i nieorganicznych pochodnych metali. Redukcja emisji dymów i palności, jest prawdopodobnie efektem wydzielania się gazowych substancji zmniejszających stężenie produktów niecałkowitego spalania, 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 małowcząsteczkowych.

Wyniki prowadzonych badań wykazały, że wytworzone w podany sposób żywice epoksydowe, zawierające glinokrzemiany warstwowe i cztery uniepalniacze bezhalogenowe, charakteryzują się zredukowaną palnością i emisją dymów w porównaniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej, a także żywic modyfikowanych układami zawierającymi inne układy nanonapełniaczy i antypirenów bezhalogenowych.

Przedmiot wynalazku został objaśniony szczegółowo za pomocą zamieszczonych poniżej przykładów.

Przykład 1:

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej na bazie Bisfenolu A i Epichlorohydryny (CAS: 25068-38-6) dodano antypiren zawierający 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 6% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy, antypiren w postaci fosforanu trietylu (CAS: 78-40-0) w ilości 3% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy oraz 6% mas. względem nieutwardzonej żywicy glinokrzemianów warstwowych o rozmiarze cząstek $\leq 20 \mu\text{m}$ zawierających mieszaninę dimetylo-dialkilo amin (o długości łańcucha alkilowego C14-C18) w ilości 35÷45% masowych, 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 7,5% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenku dodekaboru tetracyнку (CAS: 138265-88-0) oraz 7,5% wagowych antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) i poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji, trwającej około 3 minuty, ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie mieszaninę poddano procesowi odpowietrzania, wprowadzono eter tris[poli(propano-1,2-diol)]-trimetylopropylo aminowy (CAS: 39423-51-3) jako utwardzacz i po ponownym wymieszaniu, podczas którego zastosowano prędkość 3 000 obr./min i czas mieszania równy 1 minutę, odpowietrzono i odlano próbki badawcze. Otrzymane materiały utwardzono w temperaturze pokojowej przez 7 dni.

Dla poddanych uprzednio procesowi klimatyzacji próbek badawczych przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego i komory do badań dymotwórczości. Postępując zgodnie z procedurą opisaną w dokumentach ISO 5660-1 i ISO 5660-2 za pomocą kalorymetru stożkowego wyznaczono następujące, ważne z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej, parametry tj.: czas zapłonu (*Time to Ignition*), czas końca spalania płomieniowego (*Time to Flameout*) i szybkość wydzielania ciepła (*Heat Release Rate*), a także maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE), który pozwala prognozować o rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali. Ponadto określono całkowitą ilość wydzielonego dymu (*Total Smoke Release*), a na podstawie pomiarów gęstości dymu metodą testu jednokomorowego, przeprowadzonych zgodnie z ISO 5659-2, wyznaczono maksymalną właściwą gęstość optyczną dymów ($D_{s,max}$) i wskaźnik VOF4, który dostarcza informacji o ilości dymu wydzielającego się w ciągu pierwszych 4 minut pożaru (istotnych z punktu widzenia skutecznej ewakuacji ofiar). Obniżenie wartości przedstawionych parametrów, z wyjątkiem czasu zapłonu, będzie prowadziło do ograniczenia palności i dymotwórczości polimeru. Pozostałe wskaźniki, które zostały wyznaczone na podstawie przedstawionych technik badawczych, są na zbliżonym poziomie.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 57 s ($\pm 7,55$),

Czas końca palenia płomieniowego (TTF) – 748 s (157,22),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 390,70 kW/m² ($\pm 77,45$),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 258,13 kW/m² ($\pm 28,31$),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 3596,67 m²/m² ($\pm 65,87$).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) - 300,24 ($\pm 19,58$),

Parametr VOF4 (VOF4) – 198,04 ($\pm 17,55$).

P r z y k ł a d 2:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano tożsame tworzywo sztuczne, udział i rodzaj antypirenow oraz technikę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środków uniepalniających, który wyniósł 30% względem masy nieutwardzonej żywicy. Zmianie podlegał jedynie rodzaj użytego nanonapełniacza.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej na bazie Bisfenolu A i Epichlorochydryny (CAS: 25068-38-6) dodano antypiren zawierający 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 6% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy, antypiren w postaci fosforanu trietylu (CAS: 78-40-0) w ilości 3% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy oraz 6% mas. względem nieutwardzonej żywicy poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu podstawionego grupami izobutyłowymi, 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 7,5% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenku dodekaboru tetracyнку (CAS: 138265-88-0) oraz 7,5% wagowych antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) i poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji, trwającej około 3 minuty, ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie mieszaninę poddano procesowi odpowietrzania, wprowadzono eter tris[poli(propano-1,2-diol)]trimetylopropylo aminowy (CAS: 39423-51-3) jako utwardzacz i po ponownym wymieszaniu, podczas którego

zastosowano prędkość 3 000 obr./min i czas mieszania równy 1 minutę, odpowietrzono i odlano próbki badawcze. Otrzymane materiały utwardzono w temperaturze pokojowej przez 7 dni.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 41 s (\pm 18,65),

Czas końca palenia płomieniowego (TTF) – 440 s (75,50),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 512,25 kW/m² (\pm 68,70),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 365,48 kW/m² (\pm 39,31),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 3738,34 m²/m² (\pm 185,04).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 1041,46 (\pm 242,97),

Parametr VOF4 (VOF4) – 582,12 (\pm 150,66).

Przykład 3:

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

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej na bazie Bisfenolu A i Epichlorohydryny (CAS: 25068-38-6) dodano antypiren zawierający 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 8% mas. względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy, antypiren w postaci fosforanu trietylu (CAS: 78-40-0) w ilości 6% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy oraz 1% mas. względem nieutwardzonej żywicy wielościennych nanorurek węglowych o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 μ m, 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 7,5% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu w postaci siedmiowodnego dodekatlenku dodekaboru tetracyнку (CAS: 138265-88-0) oraz 7,5% wagowych antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) i poddano procesowi mieszania. Podczas homogenizacji, trwającej około 3 minuty, ponownie zastosowano trzy w/w prędkości obrotowe. Następnie mieszaninę poddano procesowi odpowietrzania, wprowadzono eter tris[poli(propano-1,2-diol)]trimetylopropylo aminowy (CAS: 39423-51-3) jako utwardzacz i po ponownym wymieszaniu, podczas którego zastosowano prędkość 3 000 obr./min i czas mieszania równy 1 minutę, odpowietrzono i odlano próbki badawcze. Otrzymane materiały utwardzono w temperaturze pokojowej przez 7 dni.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 59 s (\pm 7,55),

Czas końca palenia płomieniowego (TTF) – 443 s (12,70),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 420,91 kW/m² (\pm 238,35),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 350,80 kW/m² (\pm 10,61),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 3633,43 m²/m² (\pm 245,11).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 514,77 (\pm 260,70),

Parametr VOF4 (VOF4) – 531,01 (\pm 399,91).

Przykład 4:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano tożsame tworzywo sztuczne i zbliżoną technikę wytwarzania materiałów. Poniższy przykład stanowi niemodyfikowana żywica epoksydowa, poddana analizie z wykorzystaniem takich samych technik badawczych, dzięki czemu możliwe było zilustrowanie zachowania się tworzywa w warunkach spalania w przypadku nie zastosowania antypirenów oraz przede wszystkim wpływu zaproponowanych środków uniepalniających na jej palność i dymotwórczość.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej na bazie Bisfenolu A i Epichlorohydryny (CAS: 25068-38-6) dodano eter tris[poli(propano-1,2-diol)]trimetylopropylo aminowy (CAS: 39423-51-3) jako utwardzacz

i poddano procesowi mieszania mechanicznego, podczas którego zastosowano prędkość 3 000 obr./min i czas mieszania równy 1 minutę. Następnie żywicę odpowietrzono i odlano próbki badawcze. Otrzymane materiały utwardzono w temperaturze pokojowej przez 7 dni.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z normą ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 48 s ($\pm 21,94$),

Czas końca palenia płomieniowego (TTF) – 394 s (75,63),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 658,22 kW/m² ($\pm 43,53$),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 413,60 kW/m² ($\pm 8,31$),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 4947,50 m²/m² ($\pm 573,84$).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z normą ISO 5959-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 397,77 ($\pm 83,74$),

Parametr VOF4 (VOF4) – 146,37 ($\pm 36,79$).

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. Oblój-Muzaj M., Polimery, 2000, 45, 720.
5. Bayer G., Plast. Addit. &Comp., 2002, 10, 22.
6. Rakotomalala M., Wagner S., Döring M., Materials 2010, 3, 4300.
7. Milewski O., Chemia i biznes, 2012, 3, 28.
8. Kicko – Walczak E., Polimery 2008, 2, 126.
9. Pereira C.M.C., Herrero M., Labajos F., Rives V., Polym. Degrad. Stabil. 2009, 94, 939.
10. 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 żywic epoksydowych o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierających glinokrzemiany warstwowe oraz zespół antypirenów, **znamienny tym**, że do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodaje się glinokrzemiany warstwowe w ilości 5÷7% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, antypiren zawierający 93% wagowych mieszanki aktywnej składającej się z P,P'-ditenku bis [(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforiniano-5-yl)metylo]metylo fosfonianu i P-tlenku 5-etylo-5-[metoksy-(metylofosforylo)-oksymetylo]-2-metylo-1,3,2-dioksa fosforiniano w ilości 5÷7% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy oraz antypiren w postaci fosforanu trietylu w ilości 2÷4% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, a następnie poddaje procesowi mieszania po czym wprowadza się do mieszaniny 6÷9% wagowych względem ilości użytej nieutwardzonej żywicy antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenku dodekaboru tetracyнку oraz 6÷9% wagowych antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III) oraz śladowe ilości poniżej 0,5% wagowych tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV), a następnie żywicę poddaje się procesowi odpowietrzania, dodaje utwardzacz i po ponownym wymieszaniu oraz odpowietrzeniu, utwardza, przy czym łączna ilość glinokrzemianów warstwowych oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 24÷36% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy.
2. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że łączna ilość glinokrzemianów warstwowych oraz wszystkich zastosowanych antypirenów wynosi 30% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się glinokrzemiany warstwowe o rozmiarze cząstek $\leq 20 \mu\text{m}$.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że stosuje się glinokrzemiany warstwowe zawierające mieszaninę dimetylo-dialkilo amin o długości łańcucha alkilowego C14-C18 w ilości 35÷45% wagowych.

