

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232051**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417189**

(22) Data zgłoszenia: **13.05.2016**

(51) Int.Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 13/04 (2006.01)

C08K 3/016 (2018.01)

(54) **Polietylen, zwłaszcza wysokiej gęstości, o zmniejszonej palności i dymotwórczości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.05.2019 WUP 05/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Joanna Bocheńska

PL 232051 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest polietylen, zwłaszcza wysokiej gęstości (PE-HD), o zmniejszonej palności i dymotwórczości, zawierający grafit ekspandowany.

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. 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 (napełniacze, 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]. Polimery termoplastyczne charakteryzują się niższą termostabilnością w porównaniu do tworzyw usieciowanych i w przeciwieństwie do nich podlegają uprzedniemu upłynnieniu, które jest powodem występowania, sprzyjającego rozprzestrzenianiu się płomienia, zjawiska zwanego kropieniem [2].

Brak widoczności i toksyczność wdychanego powietrza, będące następstwem powstawania fazy gazowej wraz z zawieszonymi w niej produktami niecałkowitego spalania, są powodem śmierci zdecydowanej większości ofiar pożaru [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 ww. urządzeń pozwala, nie tylko na wyznaczenie parametrów istotnych z punktu widzenia palności materiałów, ale również umożliwia określenie zadymienia w warunkach akumulacyjnych (komora dymotwórcza) i przepływowych (kalorymetr stożkowy).

Zwiększenie odporności na działanie wysokiej temperatury i ognia uzyskuje się zazwyczaj poprzez wprowadzenie środków zmniejszających palność (antypirenów). Stosowanymi dotychczas antypirenami były głównie związki halogenowe, użycie których, ze względu na wydzielanie się substancji o działaniu korozyjnych i drażniących, jest obecnie ograniczane w krajach Unii Europejskiej i USA na podstawie dokonywanych zmian legislacyjnych (m.in. rozporządzenie REACH, dyrektywa RoHS) [6, 7]. Spośród substancji wykorzystywanych do ograniczenia palności w Europie należy wymienić kolejno: wodorotlenek glinu, związki fosforoorganiczne, antypireny na bazie bromu i chloru oraz tlenki antymonu [7]. 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 opóźnia zapłon tworzywa i/lub redukuje szybkość uwalniania ciepła do otoczenia, ale w momencie zapalenia materiału powoduje wydzielanie znacznych ilości dymów, czy gazów o działaniu toksycznym dla objętych obszarem osób i mienia [1]. Jednoczesne ograniczenia palności i dymotwórczości tworzyw polimerowych są obecnie przedmiotem licznych badań prowadzonych przez jednostki badawczo-rozwojowe i koncerny chemiczne na całym świecie.

Dużym zainteresowaniem cieszą się obecnie, zawierające kwas nieorganiczny, związek azotowy i związek polimerowy z ugrupowaniami hydroksylowymi, układy pęczniejące (*intumescent*), podczas spalania których na powierzchni polimeru powstaje spieniona warstwa zwęglenia [2]. Interesującym kierunkiem w dziedzinie uniepalniania tworzyw jest również ich modyfikacja z wykorzystaniem kilku procent napełniaczy w postaci nanometrycznej (nanorurki, tlenki metali), prowadząca do zwiększenia

szenia 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, 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 antypirenów (tlenki antymonu i halogen, brom i fosfor, brom i chlor, azot i fosfor), a także uniepalniaczy i nanonapełniaczy (poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany 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 związków [2].

Liczba patentów dotycząca uniepalniania tworzyw sztucznych świadczy o ogromnym zapotrzebowaniu na tego rodzaju rozwiązania. W opisie patentowym US 8470919 B2 autorzy przedstawiają kompozycję uniepalniającą zawierającą polietylen (30–70% mas.), wypełniacze nieorganiczne (10–70% mas.), polipropylen (1–10% mas.) i siloksany (0,5–40% mas.), dedykowaną do produkcji osłon kabli elektrycznych. Z kolei w publikacji WO 2007130407 A1 przedstawiono kopolimer etylenowo-alfa-olefinowy do zastosowania w produkcji osłon kabli, w którym jako środka uniepalniającego użyto wodorotlenku magnezu i aluminium w ilości 20–70% mas. oraz niehalogenowych uniepalniaczy tj.: soli fosforowych, związków amoniaku, pochodnych melaminy, grafitu ekspandowanego, krzemianów, glinokrzemianów, nanorurek węglowych, boranu cynku, glinki, talku, miki i stabilizatorów aminowych z zawadą steryczną.

Wynalazek zaprezentowany w opisie patentowym EP 2989153 A1 dotyczy ognioodpornych powłok poliestrowych, do wytworzenia których użyto: 20–97,9% mas. termoplastycznego poliestru, 0,1–10% mas. epoksydowanych olejów naturalnych, estrów kwasów tłuszczowych lub ich mieszaniny, 1–20% mas. fosfinowych soli metali, 1–20% mas. melaminy, 0–60% mas. kopolimerów składających się z przynajmniej dwóch monomerów tj. etylen, propylen, izo-butylen, chloropren, octan winylu, styren, akrylonitryl i akrylowy lub metakrylowy kwas posiadający od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkoholowym.

Kolejna innowacja, opisująca materiały polimerowe modyfikowane glinokrzemianami, została przedstawiona w opisie patentowym EP 2352787 A1. Jako glinokrzemiany użyto zeolity o ogólnym wzorze: $Me_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, gdzie symbol Me oznacza wodór lub inny jon metalu z 1–5 grupy głównej lub 1–8 grupy pobocznej układu okresowego. Dodatek 2–5% mas. tego środka do kompozycji żywicznej, dzięki zdolności do tworzenia ceramiczno-węglowej zwęgliny, powoduje obniżenie szybkości wydzielania ciepła nawet o 40–75%. Efekt ten nie został zaobserwowany dla tworzyw o zawartości glinokrzemianów powyżej 7,5% mas. względem masy polimerowej osnowy.

W brytyjskim opisie patentowym GB2359308 A przedstawiony został wpływ dodatku grafitu ekspandowanego, jako samodzielnego środka uniepalniającego lub w kompozycji z fosforanem amonu, na palność nienasyconych żywic poliestrowych. Efekt uniepalniający, określony na podstawie badania wykonanego z wykorzystaniem metody wskaźnika tlenowego, odnotowano już przy zawartości grafitu do 10% mas. Z kolei dwa amerykańskie opisy patentowe o numerach US 5719199 A i US 4698369 A ujawniają wpływ ekspandowanego grafitu na właściwości pożarowe spienionych poliuretanów, polietylenu niskiej gęstości, kopolimeru etylenu i octanu winylu, gum etylenowo-propylenowych i terpolimerów. Grafit ekspandowany stosowany był w ilości od 5 do 50% mas. w stosunku do masy uniepalnianego polimeru.

Kolejny amerykański opis patentowy US8686073 B2, opisuje wpływ mieszaniny fosforanów melaminy oraz związków z grupy krzemianów na palność materiałów z grupy poliamidów. Ilości użytych środków uniepalniających wyniosły od 0,1 do 40% mas. w stosunku do całkowitej masy mieszaniny.

Przedmiotem wynalazku jest polietylen, zwłaszcza wysokiej gęstości, o zmniejszonej palności i dymotwórczości zawierający grafit ekspandowany, otrzymany w wyniku wprowadzenia do polimeru, podczas procesów przetwórczych stosowanych do wytwarzania nanokompozytów polimerowych, wielościennych nanorurek węglowych w ilości 1÷2% wagowych względem ilości użytego polietylenu wraz z antypirenem zawierającym w składzie >90% poli(fosforanu amonu) (CAS: 68333-79-9) i 2÷6% ditlenku tytanu (CAS: 13463-67-7) zawierającego do 2% krystalicznej krzemionki (CAS: 14808-60-7) w ilości 12÷16% wagowych oraz grafitem ekspandowanym (CAS: 7782-42-5) w ilości 12÷16% wagowych i ich dokładnego wymieszania. Całkowita zawartość nanonapełniacza i pozostałych ww. środków uniepalniających wynosi 25÷34% wagowych względem masy polietylenu, korzystnie 30% wagowych. Korzystnie stosuje się polietylen wysokiej gęstości o wskaźniku szybkości płynięcia MFR (190°C, 5 kg) równym 23 g/10 min oraz wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 μm.

Właściwą homogenizację materiału uzyskuje się w wyniku mieszania komponentów z polimerem w stanie stopionym, możliwe do zrealizowania za pomocą urządzeń stosowanych w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych tj. szybkoobrotowy mieszalnik, kalander, gniotownik, wyłaczarka itp. W celu odpowiedniego zdyspergowania substancji niepalniących w polimerowej osnowie wskazane jest co najmniej dwukrotne przeprowadzenie procesu mieszania, lub zastosowanie linii technologicznej zbudowanej z co najmniej dwóch wymienionych maszyn przetwórczych. W wyniku wprowadzenia do polietyleny, podczas prowadzonych procesów, określonych ilości i rodzaju ww. składników niepalniących, możliwe jest uzyskanie gotowego wyrobu, bądź granulatu przewidzianego do dalszego przetwórstwa, o obniżonej palności i dymotwórczości.

Palność i dymotwórczość polietyleny wysokiej gęstości została zredukowana w wyniku wprowadzenia do badanego polimeru zaproponowanego układu, dostępnych na rynku materiałów węglowych oraz antypireny bezhalogenowego na bazie polifosforanu amonu, prowadzące do wystąpienia między użytymi komponentami synergicznego efektu niepalniania. Zwiększenie ognioodporności uzyskano m.in. dzięki tworzeniu się na powierzchni materiału bogatej w węgiel powłoki puchnącej (*intumescent*), która skutecznie ograniczała dostęp wysokiej temperatury do głębszych warstw tworzywa i efektywnie hamowała szybkość wydzielania się palnych substancji małocząsteczkowych. Opracowany układ przyczynił się do zahamowania zjawiska spadających kropli, ograniczył szybkość uwalniania ciepła i utratę masy materiału, a także zredukował ilość wydzielanych dymów.

Na podstawie szeregu badań ustalono, iż polietylen wysokiej gęstości modyfikowany zaproponowanym układem wielościennych nanorurek węglowych, grafitu ekspandowanego i antypireny bezhalogenowego wykazuje wyższą odporność ogniową oraz emituje mniejsze ilości dymu w zestawieniu z pierwotnym PE-HD, jak również polietylenem zawierającym różne nanonapełniacze i inne bezhalogenowe środki niepalniące, czy polietylenem z antypirenami halogenowymi.

Przedmiot wynalazku został scharakteryzowany za pomocą poniższych przykładów.

Przykład 1

Do pierwotnego polietyleny wysokiej gęstości o MFR (190°C, 5 kg) równym 23 g/10 min dodano wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 μm w ilości 1% mas. względem ilości użytego polimeru, a także po 14,5% mas. względem ilości użytego polimeru grafitu ekspandowanego (CAS: 7782-42-5) oraz antypireny składającego się z >90% poli(fosforanu amonu) (CAS: 68333-79-9) i 2–6% ditlenku tytanu (CAS: 13463-67-7) zawierającego do 2% krystalicznej krzemionki (CAS: 14808-60-7), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki kilkukrotnemu powtórzeniu procesów formowania wtryskowego i mielenia. Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Postępując zgodnie z procedurą opisaną w dokumentach ISO 5660-1 i ISO 5660 za pomocą kalorymetru stożkowego wyznaczono następujące, ważne z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej, parametry tj.: czas zapłonu (*Time to Ignition*), szybkość wydzielania ciepła (*HeatReleaseRate*) i całkowite ciepło wydzielone (*Total Heat Release*), 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*) oraz powierzchnie ekstynkcji właściwej (*Specific Extinction Area*), informujące o ilości wydzielającego się z materiału dymu. Natomiast na podstawie pomiarów gęstości dymu metodą testu jednokomorowego, przeprowadzonym zgodnie z ISO 5659-2, wyznaczono maksymalną właściwą gęstość optyczną dymów ($D_{s,max}$) i wskaźnik VOF 4, który informuje o ilości dymu emitowanego w ciągu pierwszych 4 minut pożaru, kluczowych z uwagi na efektywną ewakuację ludzi. Obniżenie wartości przedstawionych parametrów, z wyjątkiem czasu zapłonu, prowadziło będzie do ograniczenia palności i dymotwórczości polimeru. Pozostałe wskaźniki, które zostały wyznaczone na podstawie przedstawionych technik badawczych, są w większości przypadków na zbliżonym poziomie.

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

Czas zapłonu (TTI) – 77 s ($\pm 11,9$),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 153,35 kW/m² ($\pm 7,8$),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 98,1 kW/m² ($\pm 5,1$),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 101,1 MJ/m² ($\pm 12,1$),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 260,5 m²/m² ($\pm 46,7$),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 99,30 m²/kg ($\pm 19,1$).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 350,87 ($\pm 32,2$),

Parametr VOF4 (VOF4) – 25,71 ($\pm 4,7$).

P r z y k ł a d 2 – porównawczy:

W niniejszym przykładzie porównawczym użyto ten sam polimer termoplastyczny oraz typ i ilość nanonapełniacza względem masy tworzywa. Ponadto zastosowano taką samą technikę otrzymywania próbek badawczych, a łączny udział środków uniepalniających, analogicznie do przykładu 1, był równy 30% mas. względem masy polimeru. Zmianie uległ jedynie rodzaj użytych środków uniepalniających.

Do pierwotnego polietylenu wysokiej gęstości o MFR (190°C, 5 kg) równym 23 g/10 min dodano wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 μm w ilości 1% mas. względem ilości użytego polimeru, a także po 14,5% mas. względem ilości użytego polimeru antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III), śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2) oraz antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenkudodekaborotetracyнку (CAS 138265-88-0), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki kilkukrotnemu powtórzeniu procesów formowania wtryskowego i mielenia. Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

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

Czas zapłonu (TTI) – 54 s ($\pm 6,8$),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 318,30 kW/m² ($\pm 5,4$),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 251,4 kW/m² ($\pm 5,1$),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 256,9 MJ/m² ($\pm 6,4$),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 2216,4 m²/m² ($\pm 158,3$),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 355,06 m²/kg ($\pm 17,1$).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 440,19 ($\pm 110,0$),

Parametr VOF4 (VOF4) – 157,98 ($\pm 16,2$).

P r z y k ł a d 3 – porównawczy:

W niniejszym przykładzie porównawczym użyto ten sam polimer termoplastyczny oraz typ i ilość nanonapełniacza względem masy tworzywa. Ponadto zastosowano taką samą technikę otrzymywania próbek badawczych, a łączny udział środków uniepalniających, analogicznie do przykładu 1, był równy 30% mas. względem masy polimeru. Zmianie uległ jedynie rodzaj użytych środków uniepalniających.

Do pierwotnego polietylenu wysokiej gęstości o MFR (190°C, 5 kg) równym 23 g/10 min dodano wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 10÷20 nm i długości 10÷30 μm w ilości 1% mas. względem ilości użytego polimeru, a także po 14,5% mas. względem ilości użytego polimeru wodorowęglanu sodu (CAS: 144-55-8) oraz ortofosforanu melaminy (CAS: 20208-95-1) jako środków uniepalniających, a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki kilkukrotnemu powtórzeniu procesów formowania wtryskowego i mielenia. Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

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

Czas zapłonu (TTI) – 48 s ($\pm 3,8$),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 441,0 kW/m² ($\pm 10,1$),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 352,9 kW/m² ($\pm 13,7$),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 291,6 MJ/m² ($\pm 12,6$),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 1640,6 m²/m² ($\pm 197,7$),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 243,90 m²/kg ($\pm 29,1$).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 251,6 ($\pm 0,0$),

Parametr VOF4 (VOF4) – 83,95 ($\pm 0,0$).

P r z y k ł a d 4 – porównawczy:

W niniejszym przykładzie porównawczym użyto tożsamy polimer termoplastyczny oraz zastosowano taką samą technikę otrzymywania próbek badawczych, a łączny udział środka uniepalniającego,

analogicznie do przykładu 1, był równy 30% mas. względem masy tworzywa. W przykładzie tym nie zastosowano nanonapełniacza, zaś jako środka uniepalniającego użyto popularny antypiren bromowy.

Do pierwotnego polietylenu wysokiej gęstości o MFR (190°C, 5 kg) równym 23 g/10 min dodano 30% mas. względem ilości polimeru antypirenu w postaci tlenku dekabromodifenylowego DEKA (CAS: 1163-19-5), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki kilkukrotnemu powtórzeniu procesów formowania wtryskowego i mielenia. Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

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

Czas zapłonu (TTI) – 150 s ($\pm 10,8$),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 836,12 kW/m² ($\pm 148,6$),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 268,9 kW/m² ($\pm 39,3$),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 145,7 MJ/m² ($\pm 21,2$),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 5527,4 m²/m² ($\pm 43,0$),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 817,79 m²/kg ($\pm 32,6$).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 452,8 ($\pm 136,4$),

Parametr VOF4 (VOF4) – 14,03 ($\pm 1,0$).

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. Obój-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. Polietylen, zwłaszcza wysokiej gęstości, o zmniejszonej palności i dymotwórczości zawierający grafit ekspandowany, **znamienny tym**, że zawiera dodatek wielościennych nanorurek węglowych w ilości 1÷2% wagowych względem ilości użytego polietylenu, antypirenu zawierającego w składzie >90% wagowych poli(fosforanu amonu) i 2÷6% wagowych ditlenku tytanu zawierającego do 2% wagowych krystalicznej krzemionki w ilości 12÷16% wagowych oraz grafitu ekspandowanego w ilości 12÷16% wagowych, otrzymany w wyniku wprowadzenia dodatków do polimeru i dokładnego wymieszania podczas procesów przetwórczych stosowanych do wytwarzania nanokompozytów polimerowych.
2. Polietylen według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowita zawartość nanonapełniacza i pozostałych środków uniepalniających wynosi 30% wagowych.
3. Polietylen według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się polietylen wysokiej gęstości o wskaźniku szybkości płynięcia MFR (190°C, 5 kg) równym 23 g/10 min.
4. Polietylen według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wielościenne nanorurki węglowe mają średnicę 10÷20 nm i długość 10÷30 μ m.