



(21) Numer zgłoszenia: **418909**

(22) Data zgłoszenia: **28.09.2016**

(51) Int.Cl.

**C08L 27/06 (2006.01)**

**C08K 3/22 (2006.01)**

**C08K 3/38 (2006.01)**

**C08K 5/549 (2006.01)**

**C08K 3/016 (2018.01)**

**B82Y 30/00 (2011.01)**

(54) **Nanokompozyt o osnowie z nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu)  
o zredukowanej palności i dymotwórczości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.04.2018 BUP 08/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.07.2019 WUP 07/19**

(73) Uprawniony z patentu:

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

**UNIwersytet  
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KAMILA MARIA SAŁASIŃSKA, Piaseczno, PL  
TADEUSZ KRZYSZTOF MACIEJEWSKI,  
Warszawa, PL**

**MACIEJ ADRIAN CELIŃSKI,  
Skarżysko-Kamienna, PL  
WOJCIECH ZATORSKI, Warszawa, PL  
STANISŁAW ZAJCHOWSKI, Bydgoszcz, PL  
JOLANTA TOMASZEWSKA, Bydgoszcz, PL  
JACEK MIROWSKI, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nanokompozyt o osnowie z nieplastifikowanego poli(chloru winylu) o zredukowanej palności i dymotwórczości, zawierający antypireny bezhalogenowe na bazie boranu cynku i wodorotlenku glinu.

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]. Dodatkowo polimery termoplastyczne charakteryzują się niższą termostabilnością w porównaniu do tworzyw usieciowanych i w przeciwieństwie do nich podlegają uprzedniemu upłynnieniu, które jest powodem powstawania płonących kropeł [2].

Do właściwości pożarowych materiałów polimerowych zalicza się m.in. szybkość wydzielenia ciepła, ciepło spalania, czy zapalność materiału określana za pomocą indeksu tlenowego, ale również dymotwórczość oraz toksyczność gazowych produktów spalania. Brak widoczności, będące następstwem powstawania fazy gazowej i zawieszonych w niej produktów niecałkowitego spalania, są powodem śmierci znacznej liczby ofiar [2, 3]. Kolejnym ważnym parametrem jest szybkość wydzielenia 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 wydzielenia 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 w warunkach akumulacyjnych (komora dymotwórcza) i przepływowych (kalorymetr stożkowy). Uzupełnienie w/w badań o oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego, stanowiącego technikę pomiarową stosowaną powszechnie wśród przetwórców tworzyw sztucznych, pozwala na pełne i wiarygodne zweryfikowanie opracowywanych receptur uniepalniających i porównanie ich z dotychczasowymi rozwiązaniami.

Indeks tlenowy w przypadku plastifikowanego poli(chloru winylu) (PVC) wynosi około 25% V/V, podczas gdy dla nieplastifikowanego PVC jest to 40÷50% V/V. Z kolei ciepło spalania plastifikowanego poli(chloru winylu) osiąga wartość 25 MJ/kg, a nieplastifikowanego 17÷20 MJ/kg, co jest wartością relatywnie niską w porównaniu do innych tworzyw (nawet 40÷50 MJ/kg), ale jednocześnie porównywalną z ciepłem spalania drewna, czy papieru [6]. Obecność chlorowca w łańcuchach PVC skutkuje obniżeniem najważniejszego parametru pożaru, determinującego rozprzestrzenianie się ognia oraz czas przeżycia człowieka, czyli szybkości wydzielenia ciepła (HRR). Niska wartość HRR określona dla nieplastifikowanego PVC w odniesieniu do bezpieczeństwa pożarowego lokuje go wśród grupy tworzyw określanych jako dość bezpieczne [4]. Istotną wadą poli(chloru winylu), warunkującą jego zastosowanie w budownictwie czy transporcie, jest znaczna dymotwórczość. W licznych publikacjach wiele uwagi przywiązuje się również do gazów będących produktami rozkładu tego polimeru. Dwa główne produkty spalania poli(chloru winylu) to tlenek węgla i chlorowódor. Chlorowódor podrażnia układ oddechowy uniemożliwiając oddychanie, a w połączeniu z wodą może nawet powodować poparzenie skóry u ludzi. Redukcję emisji dymów i wydzielenia chlorowodoru można osiągnąć dzięki zastosowaniu specjalnych dodatków w mieszankach PVC (np. antypirenów). Ich wybór powinien być jednak poprzedzony analizą

wielu aspektów z uwzględnieniem ich działania do momentu zapalenia się tworzywa oraz ilości toksycznych dymów wydzielających się w trakcie spalania płomieniowego.

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) [7, 8]. 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 są 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, 9–11]. 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 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 uniepalniania tworzyw sztucznych świadczy o ogromnym zapotrzebowaniu na tego rodzaju rozwiązania. W opisie patentowym US4111885 A zaproponowano wykorzystanie kombinacji kwasu borowego (CAS: 10043-35-3), tlenku cynku (CAS: 1314-13-2), boranu cynku (CAS: 1332-07-6) i fosforanu cynku (CAS: 7779-90-0) jako synergicznych układów opóźniających palenie poli(chloroku winylu). Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że dodanie do tego polimeru mieszanin w/w substancji w ilości od 5 do 60% mas. pozwala zwiększyć wartość indeksu tlenowego do 30% V/V.

Z kolei wynalazek zaprezentowany w opisie patentowym US5472644 dotyczy wprowadzenia do poli(chloroku winylu) układu uniepalniającego w skład, którego wchodzi boran cynku (CAS: 1332-07-6), tlenek antymonu (CAS: 1309-64-4) oraz wodorotlenek glinu (CAS: 21645-51-2). Dla mieszaniny składającej się z 50% mas. poli(chloroku winylu) i 24% mas. plastyfikatora w postaci ftalanu dioktylu (CAS: 117-81-7) oraz 6% mas. tlenku antymonu, 6% mas. boranu cynku i 14% mas. wodorotlenku glinu wartość indeksu tlenowego wyniosła 36% V/V.

Opis patentowy US 5342874 A ujawnia wynalazek, w którym do poli(chloroku winylu) w celu obniżenia jego palności dodano wodorotlenek glinu (CAS: 21645-51-2), ditlenek cyny (CAS: 21651-19-4) i wodorotlenek magnezu (CAS: 1309-42-8). Najwyższą wartość indeksu tlenowego, równą 55,5% V/V, uzyskano dla mieszaniny zawierającej 30% mas. ditlenku cyny i 30% mas. wodorotlenku glinu.

W opisie patentowym US3985706 A autorzy opisują uniepalnione kompozycje chlorowanych polimerów o obniżonej emisji dymu zawierające: 10÷75% mas. poli(chloroku winylu), 1÷20% mas. boranu cynku (CAS: 1332-07-6) i 1÷60% mas. wodorotlenku glinu (CAS: 21645-51-2). Otrzymane kompozycje pozwalają uzyskać indeks tlenowy na poziomie 59% V/V przy zawartości około 30% mas. wodorotlenku glinu i około 5% mas. boranu cynku.

Natomiast wynalazek zaprezentowany w opisie US6362279 B2 dotyczy wpływu preceramicznych polimerów z grupy silanów tj. polisilanów, polikarbosilanów, silseskwioksanów, poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów na palność multiblokowego kopolimeru eterowo-amidowego i kopolimeru

styrenowo-butadienowego. Dodatek od 5 do 25% mas. podanych związków powoduje obniżenie o połowę parametru określonego jako szybkość wydzielania ciepła, uzyskanego na podstawie badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego.

Przedmiotem wynalazku jest nanokompozyt o osnowie z nieplastifikowanego poli(chlorku winylu) o zredukowanej palności i dymotwórczości, zawierający cynoorganiczny stabilizator termiczny, akrylowy modyfikator udarności, akrylowy modyfikator płynięcia, smar na bazie wosków i żywic poliestrowych, antypiren w postaci siedmiowodnego dokoizatlenkudodekaborutetracyнку w ilości 10÷14% wagowych, antypiren zawierający co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III), śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) w ilości 10÷14% wagowych, oraz napełniacz w postaci polidrycznego oligomerycznego silseskwioksanu w ilości 5÷7% wagowych, przy czym całkowita zawartość nanonapełniacza i antypirenów wynosi 25÷35% wagowych. Całkowita zawartość nanonapełniacza i antypirenów korzystnie wynosi 30% wagowych. Korzystnie stosuje się polidryczny oligomeryczny silseskwioksan podstawiony grupami izobutyłowymi.

Homogeniczne wymieszanie składników mieszanki PVC z nanocząstkami i bezhalogenowymi środkami uniepalniającymi można przeprowadzać w typowym mieszalniku szybkoobrotowym, zaś chłodzenie otrzymanej mieszanki w mieszalniku wolnoobrotowym. Proces ten można zrealizować również w mieszalniku szybkoobrotowym wyposażonym w płaszcz wodny i regulację obrotów mieszadła, dzięki czemu mieszanie i chłodzenie mieszanki odbywa się w jednym etapie. Z kolei proces uplastyczniania mieszanki PVC oraz mieszanki PVC z modyfikatorami (nanocząstkami i bezhalogenowymi środkami uniepalniającymi) przebiega w gniotowniku, lub na walcierce, w temperaturze 170÷185°C. Szybkość obrotowa rotorów, lub walców, powinna być tak dobrana, aby czas przebywania mieszaniny w urządzeniu przetwórczym wyniósł maksymalnie 15 minut.

Korzystny sposób homogenizacji polega na tym, że do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadza się 2000 g proszkowego poli(chlorku winylu), 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarności, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrznych stanowiących składniki mieszanki nieplastifikowanego PVC oraz system środków uniepalniających według wynalazku składający się z: 150÷210 g polidrycznego oligomerycznego silseskwioksanu, 300÷420 g antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenkudodekaborutetracyнку (CAS 138265-88-0) oraz 300÷420 g antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III), śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2). Całość miesza się przez 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr./min. aż do osiągnięcia temperatury równej 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładza się w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury ≤40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła równą 40 obr./min. W kolejnym etapie 60 g powstałej mieszaniny wprowadza się do komory plastografometru Brabendera o objętości 50 cm<sup>3</sup> i ugniata w temperaturze 185°C przez 15 minut (szybkość obrotowa głównego rotora powinna wynosić 30 obr./min.). Ze żelowanego w plastografometrze kompozytu, po uprzednim rozdrobieniu go za pomocą młynka nożowego do fragmentów o wielkości 3÷5 mm, za pomocą prasy hydraulicznej formuje się płytki o wymaganej grubości. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy powinny wynosić odpowiednio 185°C i 13 MPa, natomiast czas prasowania powinien być równy 5 minut.

Sposób polega na tym, że do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadza się 2000 g proszkowego poli(chlorku winylu), 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarności, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrznych stanowiących składniki mieszanki nieplastifikowanego PVC oraz system środków uniepalniających według wynalazku składający się z: 150÷210 g polidrycznego oligomerycznego silseskwioksanu, 300÷420 g antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenkudodekaborutetracyнку (CAS 138265-88-0) oraz 300÷420 g antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III), śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2). Całość miesza się przez 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr./min. aż do osiągnięcia temperatury równej 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładza się w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury ≤40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła równą 40 obr./min. W kolejnym etapie 1800 g powstałej mieszaniny uplastycznia się na walcierce przy temperaturze walców wynoszącej około 175°C. Szczelina międzywalcowa na początku walcowania powinna być równa 0,1 mm i a następnie zwiększana stopniowo wraz z dodawaniem kolejnych porcji materiału aż do około 2 mm. Walcowanie powinno być prowadzone przez 10 minut. Po zdjęciu z walców ujednorodniony kompozyt w postaci płata o grubości około 2 mm poddaje się rozdrobieniu do fragmentów o wielkości 3÷5 mm

wykorzystując do tego młynek nożowy, a następnie za pomocą prasy hydraulicznej formuje się płytki o wymaganej grubości. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy powinny wynosić odpowiednio 185°C i 13 MPa, natomiast czas prasowania powinien być równy 5 minut.

Palność i dymotwórczość poli(chlorku winylu) została zredukowana w wyniku wprowadzenia do badanego polimeru zaproponowanego układu, dostępnych na rynku nanonapełniacza w postaci poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu oraz antypirenów bezhalogenowych na bazie boranu cynku i wodorotlenku glinu, prowadzące do wystąpienia między użytymi komponentami synergicznego efektu uniepalniania. Dodanie w/w komponentów do PVC spowodowało, iż pomimo zastosowania strumienia o mocy 50 kW/m<sup>2</sup> podczas badania palności wykonanego za pomocą kalorymetru stożkowego, nie zaobserwowano zapłonu i spalania płomieniowego materiału. W efekcie opracowany układ ograniczał szybkość uwalniania ciepła i utratę masy materiału, przyczynił się do zahamowania zjawiska spadających kropli, a także zredukował ilość wydzielanych dymów.

Na podstawie szeregu badań ustalono, iż nieplastyfikowany poli(chlorek winylu) modyfikowany zaproponowanym układem poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu i dwóch antypirenów bezhalogenowych wykazuje wyższą odporność ogniową oraz emituje mniejsze ilości dymu w zestawieniu z niemodyfikowanym PVC, jak również polimerem zawierającym różne nanonapełniacze i inne bezhalogenowe środki uniepalniające, czy poli(chlorkiem winylu) z układem antypirenów, z których jeden to antypiren bromowy.

Przedmiot wynalazku został scharakteryzowany za pomocą poniższych przykładów.

**P r z y k ł a d 1:**

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2000 g proszkowego poli(chlorku winylu) Neralit S-58 (Spolana), 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego Mark 17M (Acros, Belgium), 20 g akrylowego modyfikatora udarności (ACM-24 MaJuMi Sp. z o.o.), 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia Paraloid K-125 ER (Dow Chemical Company), 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrzny Realube RL70 (Reagens GmbH) stanowiących składniki mieszanki nieplastyfikowanego PVC oraz system środków uniepalniających składający się z: 180 g poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu podstawionego grupami izobutyłowymi, 360 g antypirenu w postaci siedmiowodnego dokozatlenkudodekaborutetracyнку (CAS 138265-88-0) oraz 360 g antypirenu zawierającego co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III), śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenu sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) (CAS: 21645-51-2). Całość mieszano przez 15 minut, przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr./min., aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury ≤40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła równą 40 obr./min. Następnie 1800 g powstałej mieszaniny uplastyczniono na walcarce, a temperatura walców wyniosła około 175°C. Szczelina międzywalcowa na początku procesu była równa 0,1 mm i wraz z dodawaniem kolejnych porcji materiału była stopniowo zwiększana do około 2 mm. Walcowanie materiału prowadzono przez 10 minut. Po zdjęciu z walców ujednorodniony kompozyt w postaci płyta o grubości około 2 mm rozdrobniono za pomocą młynka nożowego do fragmentów o wielkości 3÷5 mm i za pomocą prasy hydraulicznej uformowano z niego płytki o grubości 4 i 6 mm. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 185°C i 13 MPa, natomiast czas prasowania był równy 5 minut.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego, komory do badań dymotwórczości oraz urządzenia do pomiaru indeksu tlenowego. 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*), szybkość wydzielania ciepła (*Heat Release Rate*) 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*), a także na podstawie pomiarów gęstości dymu metodą testu jednokomorowego, przeprowadzonym zgodnie z ISO 5659-2, wyznaczono maksymalną właściwą gęstość optyczną dymów ( $D_{s,max}$ ). 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 w większości przypadków na zbliżonym poziomie. Dodatkowo wykonano oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego zgodnie z normą PN-EN ISO 4589-2. Tworzywa sztuczne, dla których indeks tlenowy wynosi poniżej 21% V/V uznaje się za materiały łatwopalne, polimery o indeksie mieszczącym się w przedziale 21÷28% V/V

to materiały trudnopalne, zaś powyżej 28% V/V klasyfikuje się jako niepalne. Tworzywo samogasnące ma indeks powyżej 28% V/V.

Wyniki badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego przeprowadzone zgodnie z PN-EN ISO 4589-2:

OI – 60,0 (0,2)% V/V

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

Czas zapłonu (TTI) – brak,

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła ( $HRR_{max}$ ) – 22,86 kW/m<sup>2</sup> (± 6,1),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 13,0 kW/m<sup>2</sup> (± 2,7),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 8,0 MJ/m<sup>2</sup> (± 1,7),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 3338,2 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> (± 182,6).

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

Maksymalna gęstość optyczna dymów ( $D_{s,max}$ ) – 461,21 (± 40,3).

**P r z y k ł a d 2 – porównawczy:**

W niniejszym przykładzie porównawczym użyto ten sam polimer termoplastyczny, typ i ilość napełniacza oraz zastosowano ten sam udział antypirenów tak, aby łączny udział środków uniepalniających, analogicznie do przykładu 1, był równy 30% mas. względem masy mieszaniny nieplastifikowanego poli(chlorku winylu). Ponadto do wytworzenia próbek wykorzystano tożsamą procedurę otrzymywania materiałów. Zmianie uległ jedynie rodzaj jednego z użytych środków uniepalniających.

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2000 g proszkowego poli(chlorku winylu) Neralit S-58 (Spolana), 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego Mark 17M (Acros, Belgium), 20 g akrylowego modyfikatora udarności (ACM-24 MaJuMi Sp. z o.o.), 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia Paraloid K-125 ER (Dow Chemical Company), 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrzny Realube RL70 (Reagens GmbH) stanowiących składniki mieszanki nieplastifikowanego PVC oraz system środków uniepalniających składający się z: 180 g poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu podstawionego grupami izobutyłowymi, 360 g antypirenu w postaci siedmiowodnego dokoizatlenkudodekaborutetracyнку (CAS 138265-88-0) oraz 360 g wodorowęglanu sodu (CAS: 144-55-8). Całość mieszano przez 15 minut, przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr./min., aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury ≤40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła równą 40 obr./min. Następnie 1800 g powstałej mieszaniny uplastyczniono na walcach, a temperatura walców wyniosła około 175°C. Szczelina międzywalcowa na początku procesu była równa 0,1 mm i wraz z dodawaniem kolejnych porcji materiału aż była stopniowo zwiększana do około 2 mm. Walcowanie materiału prowadzono przez 10 minut. Po zdjęciu z walców ujednorodniony kompozyt w postaci płyty o grubości około 2 mm rozdrobniono za pomocą młynka nożowego do fragmentów o wielkości 3-5 mm i za pomocą prasy hydraulicznej uformowano płytki o grubości 4 i 6 mm. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 185°C i 13 MPa, natomiast czas prasowania był równy 5 minut.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego, komory do badań dymotwórczości oraz urządzenia do pomiaru indeksu tlenowego.

Wyniki badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego przeprowadzone zgodnie z PN-EN ISO 4589-2:

OI – 44,4 (0,2) % V/V

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

Czas zapłonu (TTI) – 41,5 s (± 3,8),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła ( $HRR_{max}$ ) – 102,21 kW/m<sup>2</sup> (± 40,3),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 45,1 kW/m<sup>2</sup> (± 23,7),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 33,9 MJ/m<sup>2</sup> (± 25,9),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 3125,0 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> (± 729,0).

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

Maksymalna gęstość optyczna dymów ( $D_{s,max}$ ) – 548,77 (± 39,3).

**P r z y k ł a d 3 – porównawczy:**

W niniejszym przykładzie porównawczym użyto ten sam polimer termoplastyczny, typ i ilość napełniacza oraz zastosowano ten sam udział antypirenów tak, aby łączny udział środków uniepal-

niających, analogicznie do przykładu 1, był równy 30% mas. względem masy mieszaniny nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu). Ponadto do wytworzenia próbek wykorzystano tożsamą procedurę otrzymywania materiałów. Zmianie uległ jedynie rodzaj użytych środków uniepalniających.

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2000 g proszkowego poli(chlorku winylu) Neralit S-58 (Spolana), 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego Mark 17M (Acros, Belgium), 20 g akrylowego modyfikatora udarność (ACM-24 MaJuMi Sp. z o.o.), 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia Paraloid K-125 ER (Dow Chemical Company), 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrzny Realube RL70 (Reagens GmbH) stanowiących składniki mieszanki nieplastyfikowanego PVC oraz system środków uniepalniających składający się z: 180 g polidrycznego oligomerycznego silseskwoksanu podstawionego grupami izobutyłowymi, 360 g antypirenu 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) oraz 360 g wodorowęglanu sodu (CAS: 144-55-8). Całość mieszano przez 15 minut, przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr./min., aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury ≤40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła równą 40 obr./min. Następnie 1800 g powstałej mieszaniny uplastyczniono na walcach, a temperatura walców wyniosła około 175°C. Szczelina międzywalcowa na początku procesu była równa 0,1 mm i wraz z dodawaniem kolejnych porcji materiału stopniowo zwiększana aż do około 2 mm. Walcowanie materiału prowadzono przez 10 minut. Po zdjęciu z walców ujednorodniony kompozyt w postaci płyty o grubości około 2 mm rozdrobniono za pomocą młynka nożowego do fragmentów o wielkości 3÷5 mm i za pomocą prasy hydraulicznej uformowano z niego płytki o grubości 4 i 6 mm. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 185°C i 13 MPa, natomiast czas prasowania był równy 5 minut.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego, komory do badań dymotwórczości oraz urządzenia do pomiaru indeksu tlenowego.

Wyniki badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego przeprowadzone zgodnie z PN-EN ISO 4589-2:

OI – 34,1 (0,2) % V/V

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

Czas zapłonu (TTI) – 32,67 s (± 8,33),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła ( $HRR_{max}$ ) – 161,16 kW/m<sup>2</sup> (± 15,6),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 131,1 kW/m<sup>2</sup> (± 10,1),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 83,8 MJ/m<sup>2</sup> (± 13,9),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 5017,3 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> (± 167,5).

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

Maksymalna gęstość optyczna dymów ( $D_{s,max}$ ) – 813,8 (± 112,0).

**P r z y k ł a d 4 – porównawczy:**

W niniejszym przykładzie porównawczym użyto ten sam polimer termoplastyczny oraz zastosowano taką samą technikę otrzymywania próbek badawczych, a łączny udział środków uniepalniających, analogicznie do przykładu 1, był równy 30% mas. względem masy mieszaniny nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu). W przykładzie tym nie zastosowano nanonapełniacza, zaś jako środków uniepalniających użyto po 15% mas. względem masy mieszaniny nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) antypirenu bromowego i antypirenu na bazie trójtlenku antymonu charakteryzujące się dużą skutecznością w ograniczaniu palności tworzyw sztucznych.

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2000 g proszkowego poli(chlorku winylu) Neralit S-58 (Spolana), 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego Mark 17M (Acros, Belgium), 20 g akrylowego modyfikatora udarność (ACM-24 MaJuMi Sp. z o.o.), 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia Paraloid K-125 ER (Dow Chemical Company), 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrzny Realube RL70 (Reagens GmbH) stanowiących składniki mieszanki nieplastyfikowanego PVC oraz system środków uniepalniających składający się z: 450 g antypirenu w postaci tlenku dekabromodifenylowego DEKA (CAS: 1163-19-5) oraz 450 g antypirenu na bazie trójtlenku amonu (CAS: 1309-64-4) zawierający domieszki chlorków i siarczanów metali w ilości nie przekraczającej 2% wagowych. Całość mieszano przez 15 minut, przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr./min., aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku

wolnoobrotowym do temperatury  $\leq 40^{\circ}\text{C}$ , stosując szybkość obrotową mieszadła równą 40 obr./min. Następnie 1800 g powstałej mieszaniny uplastyczniono na walcach, a temperatura walców wyniosła około  $175^{\circ}\text{C}$ . Szczelina międzywalcowa na początku procesu była równa 0,1 mm i wraz z dodawaniem kolejnych porcji materiału była stopniowo zwiększana do około 2 mm. Walcowanie materiału prowadzono przez 10 minut. Po zdjęciu z walców ujednorodniony kompozyt w postaci płyta o grubości około 2 mm rozdrobniono za pomocą młynka nożowego do fragmentów o wielkości 3÷5 mm i za pomocą prasy hydraulicznej uformowano z niego płytki o grubości 4 i 6 mm. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio  $185^{\circ}\text{C}$  i 13 MPa, natomiast czas prasowania był równy 5 minut.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego, komory do badań dymotwórczości oraz urządzenia do pomiaru indeksu tlenowego.

Wyniki badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego przeprowadzone zgodnie z PN-EN ISO 4589-2:

OI – 50,2 (0,2) % V/V

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

Czas zapłonu (TTI) – brak,

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła ( $\text{HRR}_{\text{max}}$ ) –  $30,73 \text{ kW/m}^2 (\pm 9,9)$ ,

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) –  $12,4 \text{ kW/m}^2 (\pm 3,4)$ ,

Całkowite ciepło wydzielone (THR) –  $7,3 \text{ MJ/m}^2 (\pm 3,2)$ ,

Całkowita ilość dymu (TSR) –  $5011,6 \text{ m}^2/\text{m}^2 (\pm 655,4)$ .

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

Maksymalna gęstość optyczna dymów ( $D_{\text{s,max}}$ ) –  $479,43 (\pm 14,0)$ .

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. Jurkowskiego B., Rydarowskiego H., Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom, 2012.
7. Rakotomalala M., Wagner S., Döring M., Materials 2010, 3, 4300.
8. Milewski O., Chemia i biznes, 2012, 3, 28.
9. Kicko – Walczak E., Polimery 2008, 2, 126.
10. Pereira C.M.C., Herrero M., Labajos F., Rives V., Polym. Degrad. Stabil. 2009, 94, 939.
11. 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. Nanokompozyt o osnowie z nieplastyfikowanego poli(chloru winylu) o zredukowanej palności i dymotwórczości, zawierający antypireny bezhalogenowe na bazie boranu cynku i wodorotlenku glinu, cynoorganiczny stabilizator termiczny, akrylowy modyfikator udarności, akrylowy modyfikator płynięcia oraz smar zewnętrzno-wewnętrzny, **znamienny tym**, że zawiera antypiren w postaci siedmiowodnego dokoizatlenkudodekaborutetracyнку w ilości 10÷14% wagowych, antypiren zawierający co najmniej 99,5% wodorotlenku glinu (III), śladowe ilości (poniżej 0,5%) tlenku sodu, żelaza (III) i krzemu (IV) w ilości 10÷14% wagowych, oraz napełniacz w postaci poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu w ilości 5÷7% wagowych, przy czym całkowita zawartość nanonapełniacza i antypirenów wynosi 25÷35% wagowych.
2. Nanokompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowita zawartość nanonapełniacza i antypirenów wynosi 30% wagowych.
3. Nanokompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poliedryczny oligomeryczny silseskwioksan podstawiony grupami izobutyłowymi.