

Mateusz Imiela¹, Rafał Anyszka², Dariusz M. Bieliński³

Polimerowe kompozyty ceramizujące

Niniejszy artykuł stanowi przegląd informacji na temat polimerowych kompozytów ceramizujących. Proces ceramizacji jest wykorzystywany do wytwarzania kompozytów o polepszonej odporności na działanie ognia i wysokich temperatur. Podstawą większości takich kompozytów są kauczuki silikonowe, które w porównaniu z innymi popularnymi elastomerami charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Odpowiedni dobór napełniaczy zapewnia polepszenie właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów, zwiększenie ich odporności termicznej oraz poprawę właściwości barierowych wskutek tworzenia odpornej fazy ceramicznej podczas spalania kompozytu. Do tej pory odnotowano niewiele prac badawczych prowadzących do otrzymania kompozytów ceramizujących na podstawie polimerów innych niż kauczuki silikonowe.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, napełniacze mineralne, ceramizacja

Ceramizable polymer composites

In this article a review of current state of information in field of ceramizable polymer composites has been presented. Ceramization process is used in the preparation of composites which present increased resistance against fire and high temperatures. The most commonly used polymers for preparing continuous phase are silicone rubbers which, in comparison to other common elastomers, exhibit high thermal stability. Proper selection of fillers assures increase of mechanical properties of composites, improves their thermal resistance and barrier properties as a result of creation of robust ceramic phase during firing of a composite. So far there hasn't been done many research concerning preparation of ceramizable composites on a base of different polymers than silicone rubber.

Key words: polymer composites, mineral fillers, ceramization

I. Wstęp

Większość ze stosowanych powszechnie polimerów oraz materiałów polimerowych jest łatwopalna. Poliolefiny spalają się nawet w środowisku uboższym w tlen niż powietrze atmosferyczne [1], a polietylen podczas spalania wytwarza płonące krople, co dodatkowo przyczynia się do rozprzestrzeniania ognia [2]. Wady te ograniczają możliwość stosowania większości niepoddanych modyfikacji polimerów w przemyśle budowlanym, w którym wprowadza się coraz bardziej restrykcyjne warunki ochrony przeciwpożarowej [3,4]. Dlatego jednym z najważniejszych kierunków rozwoju materiałów polimerowych jest polepszenie ich odporności na działanie ognia.

Zmniejszenie palności materiałów polimerowych można uzyskać przez wprowadzenie do nich specjalnych dodatków utrudniających palenie zwanych antypirenami. Najczęściej są to związki azotu, fosforu [6], antymonu, żelaza oraz halogenków, głównie chloru i bromu. Substancje te w wysokiej temperaturze rozpadają się

obniżając aktywność wolnych rodników, rozrzedzając strumień palnych gazów, formując barierową zgorzelinę oraz zmniejszając ilość ciepła w strefie palenia, w efekcie ograniczając palenie materiałów polimerowych [7].

2. Zmniejszanie palności kompozytów polimerowych poprzez formowanie zgorzeliny

Specyficznymi antypirenami o działaniu fizycznym są napełniacze, które w obecności ognia bądź wysokiej temperatury inicjują proces powstawania barierowej zgorzeliny na powierzchni kompozytów polimerowych.

Mateusz Imiela jest doktorantem na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej – w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników, gdzie w roku 2013 uzyskał tytuł inżyniera, a w roku 2014 tytuł magistra. W październiku 2014 roku rozpoczął studia doktoranckie na kierunku Technologia Chemiczna pod opieką prof. dr hab. inż. Dariusza M. Bielińskiego. Poza studiowaną dziedziną nauki interesuje się astronomią i terrarystyką.



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź. Tel.: +48 42 631 32 10. Telefon do pokoju autorów: +48 42 631 32 14

¹ inż. Mateusz Imiela, e-mail: mateusz.imiela@hotmail.com, tel.: 695 409 994

² mgr inż. Rafał Anyszka, e-mail: rafany1@wp.pl

³ prof. dr hab. inż. Dariusz M. Bieliński, e-mail: polbarw@p.lodz.pl

Powstająca na powierzchni kompozytów ochronna warstwa charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami barierowymi, które utrudniają procesy dyfuzji zarówno utleniaczy w głąb materiału, jak i palnych substancji powstających wskutek palenia polimeru – do strefy spalania. Co więcej, następuje znaczne ograniczenie transportu ciepła w głąb materiału, co skutecznie spowalnia procesy destrukcji termicznej polimeru w kompozycie.

Jednymi z podstawowych napełniaczy stosowanych w tym celu są zmodyfikowane powierzchniowo glinokrzemiany warstwowe. Polepszają one barierowość zgorzeliny wytworzonej na powierzchni kompozytu dzięki wydajnemu dyspergowaniu się w postaci eksfoliowanej w osnowie polimerowej oraz dzięki wysokiemu współczynnikowi kształtu.

W swoich badaniach Kaynak C. i Ibikcan E. zastosowali zmodyfikowany glinokrzemian warstwowy – montmorylonit (MMT) do zwiększenia niepalności i poprawienia właściwości termicznych polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) oraz kopolimeru poli(etylen – octan winylu) (EVA) [8]. MMT, wraz z wodorotlenkiem glinu i boranem cynku, znacząco poprawił odporność termiczną oraz obniżył palność badanych kompozytów poprzez wytworzenie zgorzeliny o bardzo dobrych właściwościach barierowych.

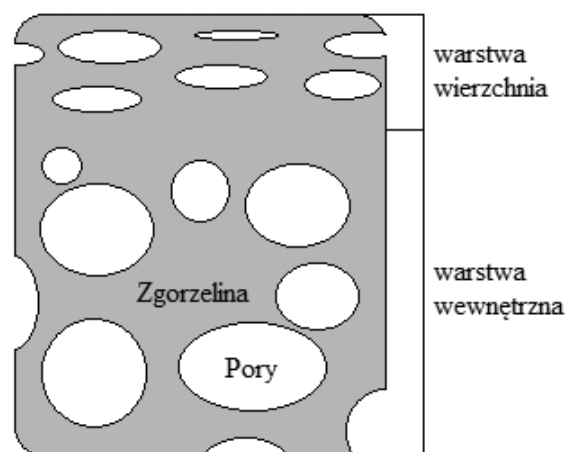
Kolejnym przykładem zmniejszenia palności materiału polimerowego dzięki wytworzeniu ochronnej warstwy opisali w swojej pracy J. Zhang i in. [9]. Badali oni palność i właściwości termiczne polistyrenu o wysokiej udarności (HIPS), zawierającego zmodyfikowany powierzchniowo MMT. Kompozyty te charakteryzowały się zmniejszoną wartością emisji ciepła (HRR). Badania morfologii wytworzonej warstwy zgorzeliny wykazały jej dwuwarstwowy charakter (rys. 1).

Cieńsza warstwa wierzchnia składała się z elipsoidalnych, równoległe ułożonych względem powierzchni próbki porów oraz płytek montmorylonitu. Znacznie grubsza warstwa wewnętrzna składała się ze znacznie większych, sferycznych porów oraz rozmieszczonych losowo cząstek MMT.

MMT może być również stosowany z innymi napełniaczami w celu poprawienia właściwości powstałej zgorzeliny. A. B. Morgan i in. w swoich badaniach wykazali, że zmodyfikowane czwartorzędowymi aminami mika i MMT, dodane do polistyrenu oraz kopolimeru

styrenu i bezwodnika maleinowego, zmniejszają znacznie szybkość emisji ciepła (HRR) podczas testów kalorymetrycznych [10]. Lepsze właściwości wytworzonej na powierzchni kompozytów zgorzeliny są efektem powstania na powierzchni napełniaczy centrów kwasowych katalizujących procesy cyklizacji i następnie karbonizacji makrocząstek polimeru tworzącego fazę ciągłą. Tworzą się one w trakcie destrukcji cząstek kationów amoniowych w temperaturze powyżej 200°C (rys. 2) [11, 12].

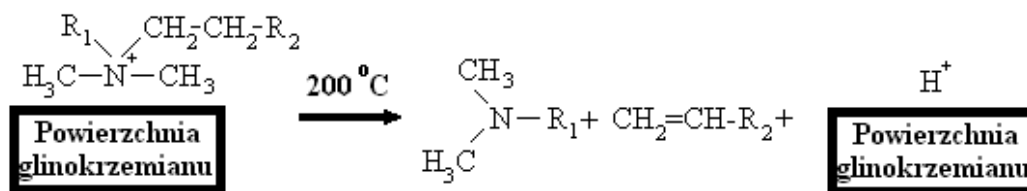
Degradacja i aromatyzacja łańcuchów węglowodorowych są kluczowe dla tworzenia się zgorzeliny w wysokiej temperaturze [13,14]. W zależności od swojej struktury i stopnia kwasowości napełniacze warstwowe sprzyjają tym procesom [15].



Rys. 1. Schemat obrazujący dwuwarstwowy charakter zgorzeliny powstałej w wyniku termicznej degradacji kompozytu na podstawie HIPS [9]

Fig. 1. Scheme showing the two-layer nature of char created after thermal degradation of HIPS based composite [9]

Są również znane zespoły związków, które pod wpływem działania ognia i wysokiej temperatury tworzą porowatą, gwałtownie zwiększającą swoją objętość zgorzelinę. Są to antypireny typu „intumescere” (intumescere – łac. puchnąć, pęcznieć). Dzięki swoim właściwościom



Rys. 2. Schemat Hoffmana degradacji organicznego modyfikatora amoniowego na powierzchni glinokrzemianu warstwowego z wytworzeniem centrum kwasowego

Fig. 2. Scheme of Hoffman degradation of the organic ammonium modifier on a surface of layered aluminosilicate with creation of acidic center

odcinają dopływ utleniacza i paliwa do strefy spalania. H. L. Vandersall przedstawił trzy główne typy związków potrzebnych do uzyskania wydajnego układu „pęczniących” uniepalniaczy [16]:

- nieorganiczny kwas w stanie wolnym bądź tworzący się *in situ* w trakcie ogrzewania;
- bogaty w węgiel związek poliwodrotlenowy;
- związek zawierający azot.

Najpopularniejszymi antypirenami posiadającymi takie właściwości są zespoły zawierające polifosforan amonu, melaminę, pentaerytryt z dodatkami napełniaczy mineralnych, mające na celu poprawienie właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych powstałej zgrzeli [17].

3. Właściwości kompozytów silikonowych

Kauczuki silikonowe przewyższają tradycyjnie stosowane polimery pod wieloma względami, w tym między innymi stabilnością termiczną bądź odpornością chemiczną [5]. Łańcuch główny tych polimerów krzemooorganicznych zbudowany jest z ułożonych naprzemiennie atomów tlenu i krzemu. Większość kauczuków silikonowych zalicza się do polidimetylosiloksanów różniących się podstawnikami. Z atomami krzemu w łańcuchu głównym związane są różne grupy organiczne, których typ warunkuje właściwości chemiczne oraz fizyczne polimeru (tab. 1).

Polisiloksany posiadają trzy unikatowe cechy, dzięki którym są szeroko stosowane do wytwarzania trudnopalnych kompozytów [19]:

- dobrą odporność na działanie wysokiej temperatury (polidimetylosiloksan zaczyna się rozkładać dopiero w temp. 300°C [20];
- trudnopalność (w trakcie rozkładu termicznego tworzą lotne, palne cyklosiloksany, które mogą zostać odprowadzone z obszaru palenia ograniczając tym ilość paliwa, co zmniejsza pośrednio kaloryczność kauczuków silikonowych) [21];
- w trakcie spalania tworzą amorficzną krzemionkę, która działa jak bariera ochronna zabezpieczająca przed utlenianiem [22].

Kauczuki silikonowe można podzielić na dwie grupy: HTV i RTV. Wulkanizację kauczuków silikonowych typu HTV (High Temperature Vulcanizable) prowadzi się za pomocą nadtlenuków organicznych lub w obecności katalizatorów platynowych. Natomiast kauczuki typu RTV (Room Temperature Vulcanizable) sieciowane są na drodze kondensacji grup reaktywnych z utwardzaczami, np. silanami bądź aminami [23]. Aby nadać kauczukom silikonowym odpowiednie właściwości mechaniczne konieczny jest dodatek aktywnych napełniaczy. Część z nich, pod względem stosowania w kompozytach bazujących na PDMS, przebadali i opisali w swoich badaniach J. E. Mark i D. R. Poul [24].

Degradacja polisiloksanów

Wpływ na degradację termiczną kauczuków silikonowych mają zarówno czynniki chemiczne, jak i fizyczne. Wśród czynników chemicznych dwa z nich najbardziej determinują procesy degradacji: obecność zanieczyszczeń o charakterze katalitycznym oraz ilość grup końcowych makrocząstek. W zależności od udziału obu tych czynników można wyróżnić trzy mechanizmy depolimeryzacji silikonów [25]:

- atak ugrupowań końcowych na makrocząsteczkę (rys. 3);
- losowe rozszczepianie łańcucha (rys. 4);
- reakcje katalizowane zewnętrznie (rys. 5).

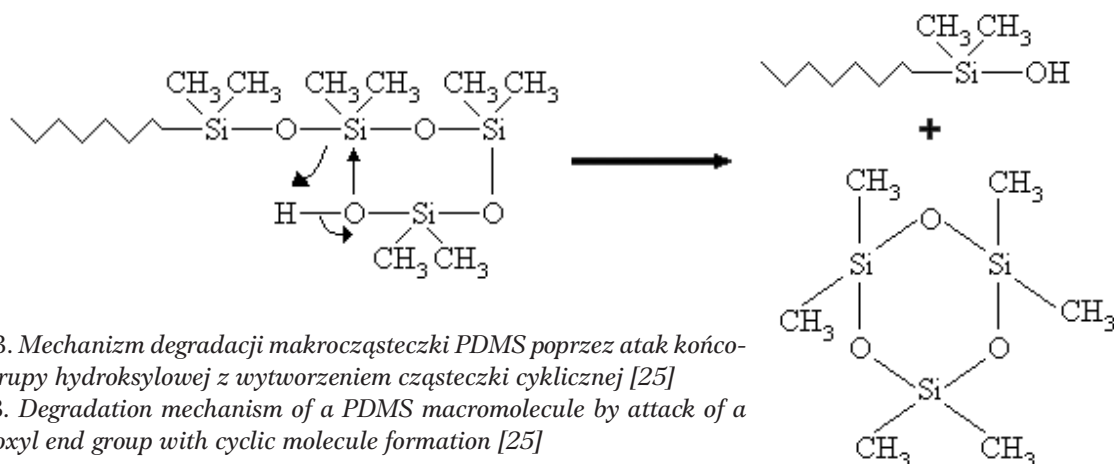
Kinetyka termicznej degradacji polidimetylosiloksanów zakończonych ugrupowaniami winylowymi bądź hydroksylowymi jest różna [26]. Degradacja próbek, których makrocząsteczki zakończone są grupami hydroksylowymi następuje według mechanizmu losowego rozszczepienia łańcucha oraz przez atak grupy hydroksylowej z wytworzeniem cząsteczki cyklicznej. Natomiast polimery, których makrocząsteczki są zakończone mało reaktywnymi grupami winylowymi, ulegają dekompozycji poprzez mechanizm losowego rozszczepiania łańcucha.

W przypadku degradacji katalizowanej przez jony produktami są oligomeryczne cząsteczki zakończone względnie reaktywnymi grupami, a nie – jak w przypadku dwóch poprzednich mechanizmów – lotne cyklosiloksany. Dlatego też nawet zakończone niereaktywnymi ugrupowaniami polisiloksany mogą ulegać termicznej

Tabela 1. Właściwości wulkanizatów kauczuków silikonowych napełnionych 35-50 częściami wagowymi krzemionki wzmacniającej [18]

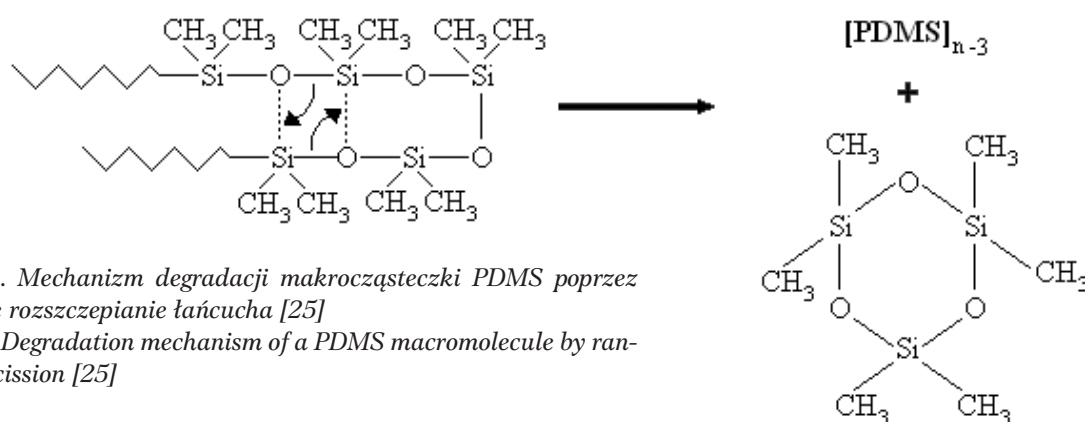
Table 1. Properties of silicone rubber vulcanizates filled with 35-50 phr reinforcing silica [18]

Właściwości	Kauczuk		
	dwumetylosilikonowy	metylowinylosilikonowy	trójfluoropropyl-(metylo)-silikonowy
Naprężenie w chwili zerwania, MPa	3,73-4,90	7,35-8,34	3,43-4,91
Wydłużenie w chwili zerwania, %	200-250	400-700	200-300
Elastyczność wg Schoba, %	40-60	50-65	40-60
Twardość, °Sh	40-50	40-60	-
Zakres temperatury stosowania, °C	-60 do +250	-60 do +300	-75 do +220



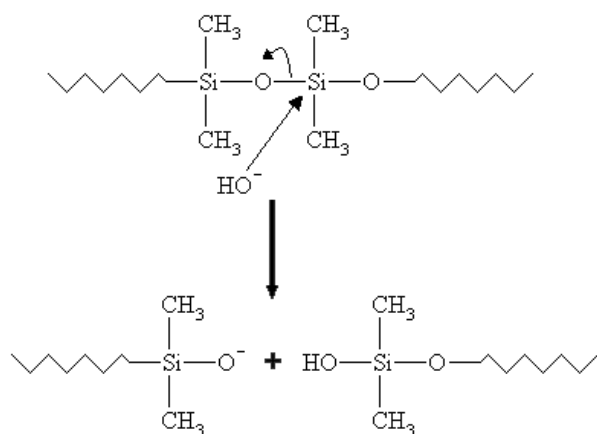
Rys. 3. Mechanizm degradacji makrocząsteczki PDMS poprzez atak końcowej grupy hydroksylowej z wytworzeniem cząsteczki cyklicznej [25]

Fig. 3. Degradation mechanism of a PDMS macromolecule by attack of a hydroxyl end group with cyclic molecule formation [25]



Rys. 4. Mechanizm degradacji makrocząsteczki PDMS poprzez losowe rozszczepianie łańcucha [25]

Fig. 4. Degradation mechanism of a PDMS macromolecule by random scission [25]



Rys. 5. Mechanizm zewnętrznie katalizowanej degradacji makrocząsteczki PDMS, zainicjowanej przez anion hydroksylowy [25]

Fig. 5. Mechanism of externally catalyzed degradation of a PDMS macromolecules, initiated by a hydroxyl anion [25]

destrukcji poprzez atak grup końcowych na makrocząsteczkę, jeśli będą obecne zanieczyszczenia mogące zainicjować katalityczny rozpad łańcucha.

Sposób termicznej degradacji polisiloksanów jest również zależny od szybkości ogrzewania oraz od cha-

rakteru atmosfery. W swoich badaniach G. Camino i S. Lomakin udowodnili, że proces dekompozycji termicznej PDMS zachodzi w efekcie występowania dwóch konkurujących ze sobą procesów: degradacji cząsteczkowej z wytworzeniem lotnych, cyklicznych siloksanów oraz destrukcji rodnikowej z postępującym sieciowaniem makrorodników i wytwarzaniem metanu [27, 28]. Mechanizm cząsteczkowy jest dominujący w procesach destrukcji w bardzo szerokim przedziale temperatury. W bardzo wysokich temperaturach zaczyna natomiast przeważać charakter rodnikowy. W przypadku obecności napełniaczy już w niższych temperaturach mechanizm rodnikowy jest wyraźniej zauważalny, ponieważ napełniacze katalizują rodnikowy przebieg destrukcji polimeru, tworząc węglowo-krzemową ceramikę. Tak więc w stosunkowo niskich temperaturach głównymi produktami, jak to wynika z mechanizmu degradacji, są lotne cyklosiloksany, które w obojętnej atmosferze odparowują, a masa pozostałości stałej jest niemalże równa zero. W obecności tlenu znaczna część lotnych cyklosiloksanów ulega spaleni, w efekcie czego powstaje amorficzna krzemionka, która ma charakter zgorzeli o działaniu uniepalniającym w ograniczonym zakresie, ponieważ w krzemionce brak jest silnych oddziaływań pomiędzy cząstkami, co skutkuje brakiem tendencji do tworzenia ciągłej warstwy. Ilość wytworzonej w ten sposób krzemionki jest zależna od szybkości wzrostu tem-

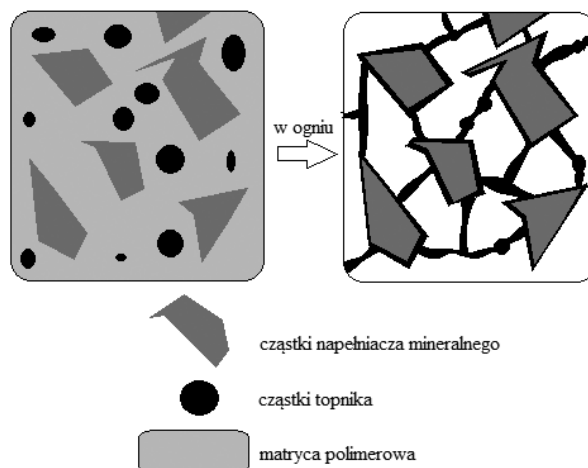
peratury. Przy prędkości ogrzewania $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ilość wytworzonej krzemionki wynosi około 50% wag., natomiast podczas ogrzewania z prędkością $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ilość ta wynosi 10% wag. oraz niemalże zero przy prędkości ogrzewania $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [27].

4. Kompozyty ceramizujące – mechanizm formowania fazy ceramicznej

W celu wzmocnienia kauczuku silikonowego można stosować wiele napełniaczy mineralnych. S. Hamdani i in. przedstawili zmiany zachodzące podczas działania ognia i wysokiej temperatury na kauczuk silikonowy oraz jego kompozyty napełnione związkami glinu i wapnia. Opisali również metody oznaczania palności kompozytów polimerowych oraz efekty stosowania w nich polisiloksanów jako antypirenow [29-31]. Stosując wybrany napełniacz wraz z zestawem odpowiednich topników (tlenki żelaza, cynku bądź fryty szklane) uzyskuje się zdolny do ceramizacji układ fazy rozproszonej, która w trakcie dekompozycji polimeru tworzy porowatą i wytrzymałą mechanicznie barierę ochronną. Bariera ta może chronić na przykład miedziany przewód nawet do temperatury 1000°C [32]. Jeden z mechanizmów procesu powstawania ciągłej fazy ceramicznej zaproponowali Y. Xiong i in. [33]. W wysokiej temperaturze dochodzi do reakcji kondensacji grup hydroksylowych, co jest podstawą mechanizmu spiekania cząstek mineralnych rozproszonych w fazie polimerowej. Autorzy badali próbki kompozytów silikonowych silnie napełnionych tlenkiem glinu (Al_2O_3) i wodorotlenkiem glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Zauważyli, że materiały te podczas wygrzewania w piecu laboratoryjnym lub poddane działaniu płomienia z palnika alkoholowego wykazują dobrą odporność na działanie ognia oraz zdolność zachowania kształtu po procesie destrukcji kauczuku.

Ponadto w celu wzmocnienia nie tylko odporności termicznej, ale i wytrzymałości mechanicznej fazy powstającej po kontakcie kompozytu z ogniem stosowane są topniki – odpowiednio dobrane szkliska tlenkowe o stosunkowo niskiej temperaturze mięknięcia, które dodaje się wraz z odpornymi termicznie napełniaczami mineralnymi. Taki zestaw dodatków do kompozytów silikonowych jest w stanie wytworzyć ceramiczną warstwę barierową, chroniącą przed działaniem ognia, strumienia ciepłego oraz zewnętrznymi obciążeniami mechanicznymi (rys. 6). Często wykorzystywane w tym celu tlenki alkaliczne (np. B_2O_3) mają jednak tę wadę, że w przypadku pożaru gazowego wodą tworzą w fazie ceramicznej przewodzące kanaliki. Ogranicza to ich stosowanie w produkcji osnów na przewody elektryczne.

Zastosowane szkliska tlenkowe, poza możliwie niską temperaturą mięknięcia, muszą się również charakteryzować energią powierzchni zbliżoną do energii powierzchni stosowanych napełniaczy mineralnych, co warun-



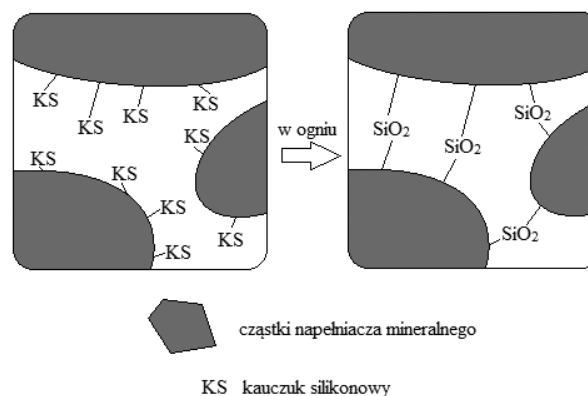
Rys. 6. Schemat przedstawiający tworzenie się ciągłej i porowatej fazy ceramicznej z udziałem amorficznego topnika

Fig. 6. Scheme showing formation of a continuous and porous ceramic phase with participation of amorphous flux

kuje dobrą zwilżalność cząstek napełniaczy przez lepko-płynny topnik w trakcie ceramizacji.

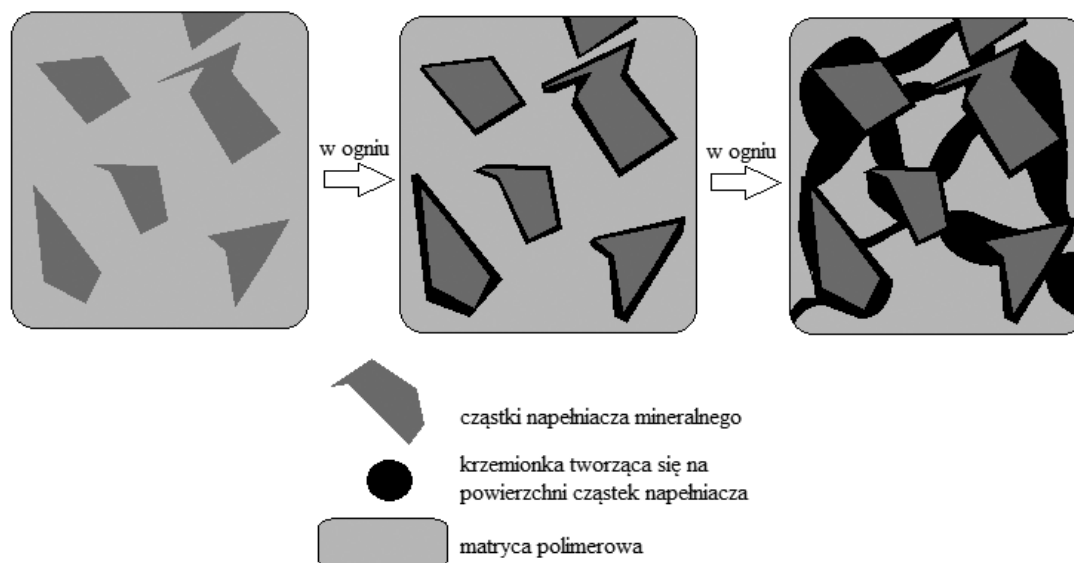
Ceramizacja kompozytów bazujących na polisiloksanach obejmuje również procesy fizykochemiczne zachodzące z udziałem krzemionki powstającej podczas spalania. W przypadku kauczuków silikonowych, posiadających w swojej strukturze grupy hydroksylowe, istnieje możliwość chemisorpcji makrocząstek kauczuku na powierzchni cząstek napełniacza poprzez kondensację grup hydroksylowych. Takie makrocząstki mogą stanowić substrat do wytworzenia amorficznych mostków krzemionkowych na skutek termicznej destrukcji polimeru z wytworzeniem tlenku krzemu (rys. 7) [33].

L. G. Hanu i in. badając właściwości termiczne kompozytów silikonowych napełnionych cząstkami miki zaobserwowali zjawisko osadzania się powstałej podczas



Rys. 7. Schemat tworzenia połączeń krzemionkowych pomiędzy cząstkami napełniaczy mineralnych [33]

Fig. 7. Scheme of creation of silica connections between particles of mineral filler [33]



Rys. 8. Schemat przedstawiający proces powstawania ceramicznej fazy ciągłej na skutek osadzania się krzemionki na powierzchni cząstek napełniacza rozproszonych w matrycy silikonowej [34]

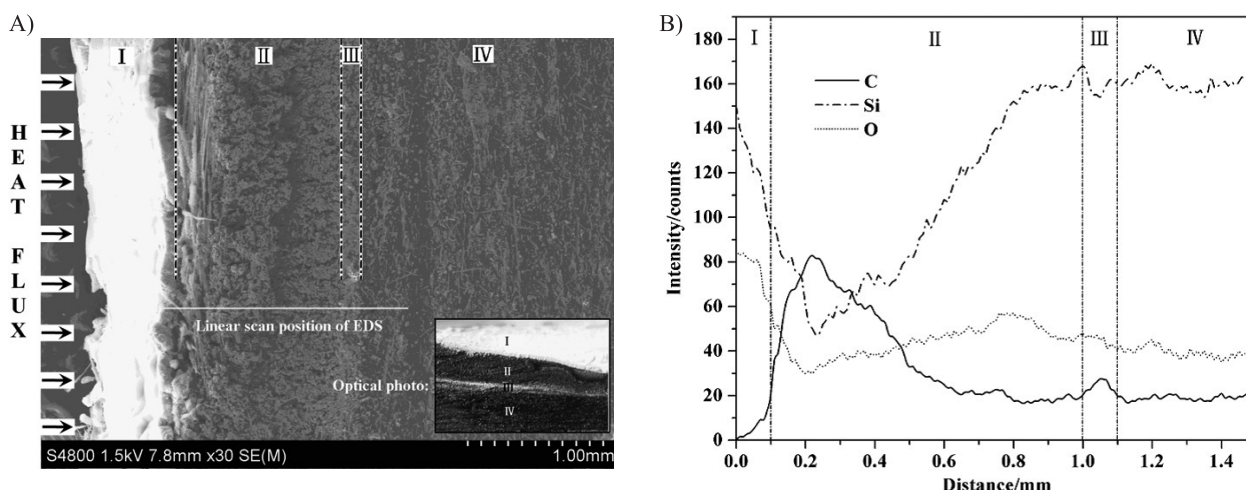
Fig. 8. Scheme showing process of creation of a continuous ceramic phase due to a deposition of silica on the surface of filler particles dispersed in a silicone matrix [34]

degradacji kauczuku amorficznej krzemionki na powierzchni rozproszonych w kauczuku napełniacza podczas ekspozycji kompozytów na wysoką temperaturę (rys. 8) [34]. Proces ten może doprowadzić do powstania połączeń pomiędzy poszczególnymi cząstkami napełniacza.

Podczas badania silikonowego kompozytu ceramizującego, zaprojektowanego dla ochrony ablacyjnej silników rakietowych, D. Yang i in. wykazali, że podczas działania silnego bodźca termicznego na powierzchni kom-

pozytu powstaje struktura warstwowa (rys. 9) [35]. Poszczególne warstwy scharakteryzowano dzięki zastosowaniu analizy EDS (Energy Dispersive Spectrometry), opisując je jako: I – warstwa krzemionkowa, II – warstwa ceramiczna, III – warstwa pirolizy i IV – warstwa nienaruszona.

W takich warunkach termicznych zachodzi również tworzenie się ceramiki krzemowo-węglkowej (warstwa II), która znacząco wpływa na odporność termiczną kompozytu w zastosowaniu do osłon ablacyjnych.

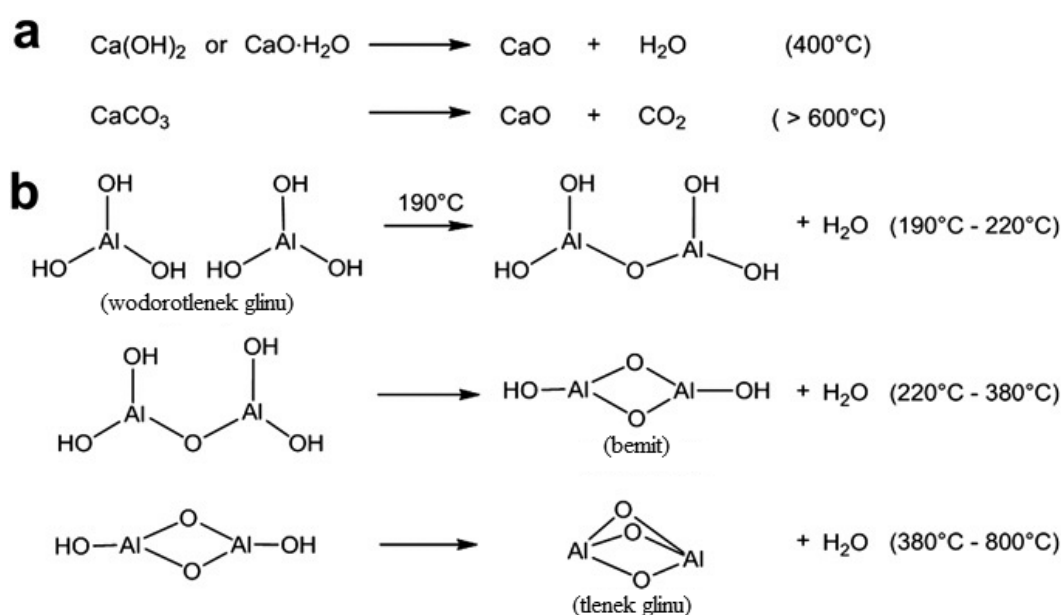


Rys. 9. A) Zdjęcie warstwowej struktury kompozytu ceramizującego poddane działaniu płomienia palnika acetylenowego, wykonane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz mikroskopii optycznej, B) skład pierwiastkowy profilu wzdłużnego przekroju kompozytu uzyskany metodą EDS [35]

Fig. 9. A) Image of the layered structure of ceramizable composite treated with acetylene burner flame made by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy, B) elemental composition profile of the longitudinal cross section of the composite, obtained using EDS method [35]

Wpływ niektórych napełniaczy na przebieg ceramizacji

Dobór odpowiedniego napełniacza do kompozytów ceramizujących jest niezwykle ważny. To właśnie napełniacz, po degradacji osnowy elastomerowej, pełni główną funkcję ochronną i wzmacniającą. W tym celu stosuje się wiele napełniaczy mineralnych, takich jak tlenek wapnia (CaO), wodorotlenek wapnia (Ca(OH)₂), kreda (CaCO₃), wolastonit (CaSiO₃), tlenek glinu (Al₂O₃), wodorotlenek glinu (Al(OH)₃), bemit (AlOOH), mika lub montmorylonit [32]. Jak można zauważyć, powyższe substancje są związkami glinu bądź wapnia, które mają odmienne charakterystyki rozkładu termicznego



Rys. 10. Rozkład termiczny napełniaczy zawierających wapń (a) i glin (b) [36, 37]

Fig. 10. Thermal decomposition of fillers based on calcium (a) and aluminum (b) [36, 37]

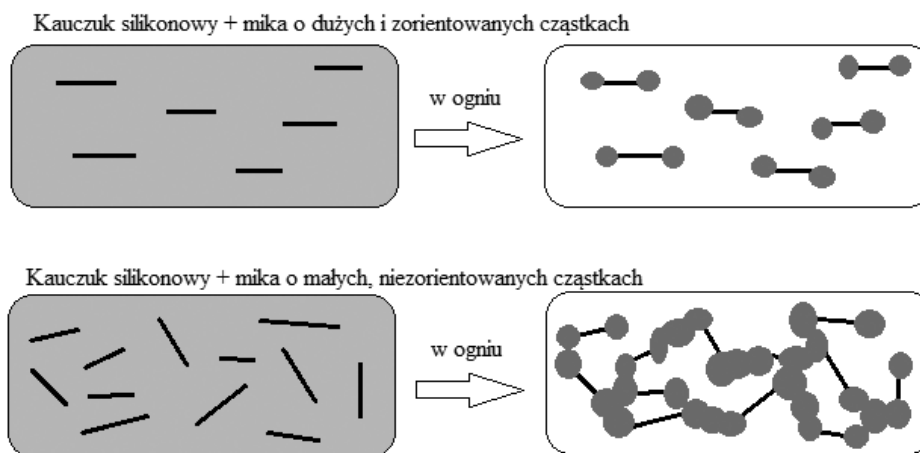
(rys. 10). Napełniacze zawierające chemicznie związaną wodę, takie jak Ca(OH)₂ w wysokiej temperaturze około 400°C wydzielają ją, co dodatkowo obniża temperaturę w strefie palenia.

Napełniacze zmniejszające palność mogą działać na trzy sposoby: rozkładają się endotermicznie, uwalniają chemicznie związaną wodę lub tworzą warstwę tlenków, która chroni przed dalszą degradacją termiczną [19]. Szczególnie efektywnym i najczęściej stosowanym sposobem jest wprowadzanie do mieszanek kilku, synergicznie działających napełniaczy. Krzemionka pirogeniczna jest stosowana do napełniania kauczuków silikonowych w celu poprawy właściwości mechanicznych, natomiast stosowanie innych napełniaczy powinno ułatwiać tworzenie się fazy ceramicznej w wyższych temperaturach. Napełniacze, które są stosowane w tym celu, najczęściej odznaczają się budową płytkową bądź igłową, tak jak jest to obserwowane w przypadku wolastonitu,

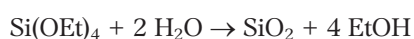
talku, montmorylonitu czy też miki. Dzięki takiej budowie faza ceramiczna nie tworzy jednolitej struktury, a sieć wielu mniejszych i większych porów oraz kanałków, które skutecznie chronią wewnętrzną warstwę kompozytu, dodatkowo polepszają właściwości mechaniczne struktury uzyskanej po degradacji kauczuku (rys. 11). Wspomniani wcześniej L. G. Hanu i in. zaobserwowali znaczący wpływ rozdrobnienia cząstek napełniacza na odporność powstałej po obróbce cieplnej fazy ceramicznej. Odporność na zginanie wzrosła z ok. 4 do ok. 14 MPa w wyniku zmniejszenia średniej wielkości cząstek miki z 95 do 7 μm. Spowodowało to lepsze rozproszenie miki w matrycy polimerowej oraz zwiększenie jej powierzchni właściwej, na której osadzała się krzemionka [34].

Krzemionka amorficzna stosowana jako napełniacz kauczuków silikonowych ma głównie za zadanie wzmocnić mechanicznie wytworzony kompozyt [39, 40]. Niektóre badania wykazały jednak dodatkowo jej pozytywny wpływ na uniepalnianie PDMS [41]. Kluczowe w tym przypadku są jej parametry fizykochemiczne oraz odpowiedni sposób wprowadzania krzemionki do polimeru. Zwiększenie odporności na działanie ognia spowodowane jest występowaniem specyficznych reakcji fizycznych przebiegających w fazie skondensowanej podczas palenia kompozytów.

Poza wprowadzaniem krzemionki do osnowy polimerowej przez zmieszanie mechaniczne istnieje również możliwość wytworzenia cząstek krzemionki w PDMS *in situ*, dzięki kondensacji tetraetoksylanu (rys. 12) [42]. W ten sposób można kontrolować wielkość cząstek krzemionki oraz jej stopień dyspersji i dystrybucji w polimerze.



Rys. 11. Wpływ rozmiaru oraz orientacji cząstek miki na spiekanie kompozytów ceramizujących [38]
 Fig. 11. The influence of size and orientation of mica particles on sintering of ceramizable composites [38]



Rys. 12. Schemat reakcji syntezy cząstek amorficznej krzemionki in situ w polimerze [42]

Fig. 12. Scheme of in situ synthesis of amorphous silica particles in a polymer matrix [42]

J. H. Koo i in. w swoich badaniach wykazali, że kompozyty na podstawie kauczuków silikonowych mogą pełnić rolę ochronną w bardzo wymagających warunkach. Badania prowadzono w celu sprawdzenia potencjalnych zastosowań tego rodzaju kompozytów w technice lotniczej, kosmicznej i wojskowej. Wyniki badań dowiodły, że kompozyty bazujące na kopolimerach silikonowych posiadających podstawniki metylowe, etylowe, winylowe lub fenylowe, wzmocnione włóknami i tkaninami mineralnymi, wykazują znacznie lepszą odporność termiczną niż obecnie stosowane materiały na podstawie żywic fenolowych [43].

5. Kompozyty ceramizujące na podstawie polimerów organicznych

Do chwili obecnej przeprowadzono niewiele badań nad zastosowaniem dodatków inicjujących ceramizację w polimerach innych niż polisiloksany. Pierwsze takie kompozyty ceramizujące, bazujące na poli(chloroku winylu), opracowała firma CeramPolymerik Ltd w roku 2006. Dzięki zastosowaniu mineralnych dodatków promotorów ceramizacji, udało się doprowadzić do zmniejszenia wytwarzania dymu, emisji tlenku węgla (II) oraz ilości ciepła wydzielanego w czasie palenia (HRR) [44].

T. Wang i in. przeprowadzili badania kompozytów ceramizujących na podstawie liniowego polietylenu o niskiej gęstości (LLDPE) pod kątem właściwości termicznych, palności, stabilności wymiarowej po obróbce

cieplnej oraz odporności na szoki termiczne [45]. Po przez stopienie węgla wapnia, tlenku krzemu, tlenku magnezu, kwasu borowego i tlenku cynku uzyskano szklistą frytę – topnik, który został zastosowany jako składnik inicjujący tworzenie fazy ceramicznej. Wyniki badań potwierdziły lepsze właściwości termiczne kompozytu wytworzonego z udziałem topnika w stosunku do próbek zawierających jedynie odporne termicznie napełniacze mineralne. Ten kierunek badań wydaje się być obiecujący w stosunku do poliolefin, które charakteryzują się wysoką kalorycznością i małą odpornością na działanie ognia, lecz są coraz powszechniej stosowane w przemyśle kablowym.

Poli(octan winylu) (PVA) został wykorzystany przez Z. Al-Hassany'ego i in. do wytworzenia kompozytu ceramizującego przeznaczonego na materiał uszczelniający [46]. Dodatkami powodującymi ceramizację były boran cynku, wodorotlenek magnezu oraz napełniacz referencyjny – kaolin bądź talk. Porowata struktura uzyskana w wyniku ceramizacji posiadała lepsze właściwości mechaniczne, gdy użyty został kaolin, jednak stabilność termiczna kompozytu była większa w przypadku użycia talku. Z punktu widzenia zastosowań uszczelniających, obydwa kompozyty zachowały zbliżony do wyjściowego kształt i wymiary po obróbce cieplnej.

6. Podsumowanie

Proces ceramizacji jest sposobem wyeliminowania jednej z największych wad stosowanych na szeroką skalę polimerów – ich łatwopalności. Stosując zespół odpowiednio dobranych napełniaczy można uzyskać pod wpływem wysokiej temperatury bądź działania ognia, fazę ceramiczną, która charakteryzując się wysoką barierowością i strukturą mikroporowatą, jest w stanie chronić wnętrze materiału przed dalszą degradacją. Polimerowe materiały ceramizujące mogą mieć wiele zastosowań, od osłon na kable, poprzez ramy okien bądź drzwi, kończąc na kompozytach wykorzystywanych

w lotnictwie bądź kosmonautyce. Głównym problemem stwarzanym przez te materiały są ich słabe właściwości przetwórcze (oprócz kauczuków silikonowych wykorzystywanych na osłony kabli) oraz często niewystarczające właściwości mechaniczne przed ceramizacją. Jest to efekt bardzo wysokiego stopnia napełnienia mieszanek. Wyniki badań, które są dopiero początkiem w projektowaniu ceramizujących kompozytów polimerowych, są jednak obiecujące i pozwalają z pełnym optymizmem oczekiwać nowych odkryć w tej dziedzinie.

Literatura

- Rybiński P., Janowska G.: *Polimery*, 2009, **54**, 11-12, 833.
- Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: „Palność materiałów polimerowych”, *Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010*, 143.
- Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 (Dz.U. nr 65, poz. 690) w sprawie warunków technicznych, jakimi powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie.
- Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 21 kwietnia 2006 (Dz.U. nr 121 poz. 1138) w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów.
- Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony: właściwości i zastosowanie”, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002*, 164.
- Gijsman P., Steenbakkers R., Fürst C., Kersjes J.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **78**, 2, 219.
- Koo J. H., Pilato L. A., w: Schluz M. J., Kelkar A. D., Sundaresan M. J.: „Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials”, *CRC Press, Boca Raton 2004*, 736.
- Kaynak C., Ibikican E.: *J. Fire Sci.*, 2014, **32**, 2, 121.
- Zhang J., Bai M., Wang Y., Xiao F.: *Fire Mater.*, 2012, **36**, 8, 661.
- Morgan A. B., Chu L-L., Harris J. D.: *Fire Mater.*, 2005, **29**, 4, 213.
- Xie W., Gao Z., Pan W-P., Hunter D., Singh A., Vaia R.: *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2979.
- Pauly T. R., Pinnavaia T. J.: *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 987.
- Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mulhaupt R.: *Polymer*, 2001, **42**, 10, 4501.
- Zanetti M., Camino G., Mulhaupt R.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, **74**, 413.
- Weiss A.: *Angew. Chem. Int. Edit*, 1981, **20**, 10, 850.
- Vandersall H. L.: *J. Fire Flammability*, 1971, **2**, 97.
- Duquesne S., Bachelet P., Bellayer S., Bourbigot S., Mertens W.: *J. Fire Sci.*, 2013, **31**, 3, 258.
- Dogadkin B. A.: „Chemia elastomerów”, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976*, 427.
- Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-Cuesta J-M., Ganachaud F.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**, 465.
- Camino G., Lomakin S., Lazzari M.: *Polymer*, 2001, **42**, 6, 2395.
- Buch R. R.: *Fire Safety J.*, 1991, **17**, 1.
- Hshieh F-Y.: *Fire Mater.*, 1998, **22**, 69.
- Heiner J., Stenberg P., Persson M.: *Polym. Test.*, 2003, **22**, 253.
- Paul R. D., Mark J. E.: *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 893.
- Dvornic P. R., w: Jones R. G., Ando W., Chojnowski J., „Thermal stability of polysiloxanes: silicon-containing polymers”, *Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 2000*, 185.
- Radhakrishnan T. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **73**, 441.
- Camino G., Lomakin S., Lazzari M.: *Polymer*, 2001, **42**, 6, 2395.
- Camino G., Lomakin S., Lageard M.: *Polymer*, 2002, **43**, 7, 2011.
- Hamdani S., Longuet C., Lopez-Cuesta J-M., Ganachaud F.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1911.
- Hamdani S., Pommier A., Longuet C., Lopez-Cuesta J-M., Ganachaud F.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 1562.
- Hamdani S., Longuet C., Sonnier R., Ganachaud F., Lopez-Cuesta J-M.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2013, **98**, 2021.
- Bieliński D. M., Anyszka R., Pędzich Z., Dul J. w: Bieliński D. M., Pędzich Z.: „Silikonowe kompozyty ceramizujące na osłony przewodów elektrycznych”, *Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2012*, 112.
- Xiong Y., Shen Q., Chen F., Luo G., Yu K., Zhang L.: *Fire Mater.*, 2012, **36**, 4, 254.
- Hanu L. G., Simon G. P., Cheng Y. B.: *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, **398**, 1-2, 180.
- Yang D., Zhangn W., Jiang B.: *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 2, 1575.
- Hancock M. W.: „Principal types of particulate fillers: particulate-filled polymer composites”, *Rapra Technology, UK 2013*, 542.
- Hermansson A., Hjertberg T., Sultan B-A.: *Fire Mater.*, 2003, **27**, 2, 51.
- Hanu L. G., Simon G. P., Cheng Y. B.: *Mater. Sci. Eng.*, 2005, **398**, 180.
- Demir M. M., Menciloglu Y. Z., Erman B.: *Polymer*, 2005, **46**, 12, 4127.
- Arrighi V., Higgins J. S., Burgess A. N., Floudas G.: *Polymer*, 1998, **39**, 25, 6369.
- Kashiwagi T., Gilman J. W., Butler K. M., Harris R. H., Shields J. R., Asano A.: *Fire Mater.*, 2000, **24**, 6, 277.
- Yuan Q. W., Mark J. E.: *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 206.
- Koo J. H., Miller M. J., Weispfenning J., Blackmon C.: *J. Compos. Mater.*, 2011, **45**, 1363.
- Thomson K. W., Rodrigo P. D. D., Preston C. M., Griffin G. J.: „Ceramifying Polymers for Advanced Fire Protection Coatings”, *Proceedings of European Coatings Conference, Berlin 2006*, 99.
- Wang T., Shao H., Zhang Q.: *Adv. Comp.Lett.*, 2010, **19**, 175.
- Al-Hassany Z., Genovese A., Shanks R. A.: *Express Polym. Lett.*, 2010, **4**, 2, 79.