

(10) **LT 6383 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **6383** (51) Int. Cl. (2017.01): **C08J 9/00**

(21) Paraiškos numeris: **2015 505**

(22) Paraiškos padavimo data: **2015-06-25**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-11-25**

(45) Patento paskelbimo data: **2017-04-10**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Darius MILČIUS, LT
Martynas LELIS, LT
Simona TUČKUTĖ, LT
Šarūnas VARNAGIRIS, LT

(73) Patento savininkas:

Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g.30, LT-01203 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Polistireninio putplasčio (EPS) tūrinių savybių pagerinimo būdas, panaudojant oksidų pagrindo nanodarinius

(57) Referatas:

Išradimas skirtas polistireninio putplasčio (EPS) eksploatacinių savybių pagerinimui, panaudojant oksidų pagrindo nanodarinius EPS tūryje. Šie oksido pagrindo nanodariniai užnešami ant neišpūsto polistireno grūdelių, paeiliui panaudojant plazminio aktyvavimo ir magnetroninio garinimo technologijas. Priklausomai nuo panaudotų oksidų sudėties, gaunami galutiniai EPS gaminiai pasižymi vienu ar keletu iš šių savybių: pagerinta šilumine varža, atsparumu tiesioginiam liepsnos poveikiui, drėgmei ir bakteriniam poveikiui.

LT 6383 B

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas polistireninio putplasčio (EPS) eksploatacinių savybių pagerinimui, panaudojant oksidų pagrindo nanodarinius EPS tūryje.

TECHNIKOS LYGIS

Į EPS įterpti nanodariniai gali pakeisti tam tikras jo savybes. Dažniausiai nanodariniai įterpiami tam, kad būtų pagerinta EPS šiluminė varža, atsparumas liepsnos poveikiui, atsparumas nusidėvimui, suteiktos antibakterinės savybės ir kt.

Šiuo metu pasaulyje naudojami nanodarinių įterpimo į polistireną (PS) būdai:

Mechaninis nanodarinių sumaišymas su individualiais dar neišpūstais PS grūdeliais ir po to vykdomas grūdelių išpūtimas bei sujungimas į EPS plokštę. Alternatyviu atveju maišymas gali būti atliekamas, naudojant jau išpūstus EPS grūdelius, tuomet sumaišytas nanodarinių-grūdelių mišinys iškart naudojamas plokščių formavimui. Abiem atvejais nanodariniai maždaug tolygiai pasiskirsto visame EPS tūryje. Tai pigus ir lengvai pritaikomas pramonėje būdas, dažniausiai naudojamas EPS šiluminei varžai padidinti. Tačiau naudojant šį metodą gali būti pakeistos kai kurios reikalingos EPS tūrinės savybės: kietumas, elastiškumas ir t.t. (Du L., Xu G., Zhang, Y., Qian, J., Chen J. Synthesis and Properties of a Novel Intumescent Flame Retardant (IFR) and Its Application in Halogen-Free Flame Retardant Ethylene Propylene Diene Terpolymer (EPDM), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, Vol. 50, p. 372–378; S. Liang, N. Matthias Neisius, S. Gaan "Recent development in flame retardant polymeric coatings", *Progress in Organic Coatings*, Switzerland, 2013).

Nanodarinių prijungimas prie polimero grandinių, naudojant cheminius procesus. Naudojant tokį metodą nanodariniai tampa PS grandinės dalimi ir gali keisti ne tik tūrinės EPS savybes, bet ir paviršiaus morfologiją. Pastarasis metodas dažnai yra efektyvesnis nei tik paprastas mechaninis sumaišymas. Pavyzdžiui, šį metodą naudojant EPS atsparumo liepsnos poveikiui didinimui, yra pastebimas didesnis efektyvumas bei ilgaamžiškumas, lyginant su atitinkamų dalelių įvedimu mechaninio maišymo būdu. Deja, nanodarinių įjungimo į PS grandinę metodas yra pakankamai sudėtingas ir sunkiai pritaikomas pramonėje (Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and*

Engineering, 2009, Vol. 63, p. 100–125; Weil, E.D., Levchik, V. Flame retardants in commercial use or advanced development in polyurethanes, *Flame Retardants for Plastics and Textiles*, 2009, p. 153–178).

Nanodarinių formavimas EPS paviršiuje, sudarant dangas. Šis metodas dažniausiai tinka, norint keisti tik paviršines EPS savybes. Tai vienas iš labiausiai paplitusių bei ekonomiškiausių būdų, formuojant liepsnai atsparias, apsaugines dangas. Dažniausiai dangos formuojamos purškimo, nardinimo ar tepimo metodais. Tačiau kartais dėl suformuotų dangų atsilupimo gali būti naudojamos ir fizikinio garinimo, cheminio garinimo ar kitos sistemos (Troitzsch J, editor. *International plastics flammability handbook*. New York: Hanser Pub; 1990; Thomas, J. O., Shields J. The effect of surface coating on fire growth over composites materials, *Fire Safety Journal* NIST United States Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 1996, p. 173–193).

Be šių metodų pasaulyje egzistuoja ir daugiau nanodarinių įterpimo į EPS būdų (elektrostatinis-cheminis, plazminė polimerizacija, centrifūgavimas ir kt.), tačiau šie metodai mažiau tyrinėti bei dažniausiai neekonomiški.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant pagerinti EPS darbinės savybes (pagerinti šiluminę varžą, atsparumą tiesioginei liepsnai, drėgmės ir mikroorganizmų poveikiui ir t.t.), panaudojant SiO₂, TiO₂ nanodarinius ant neišpūsto PS grūdelių paviršiaus, gautus reaktyviojo magnetroninio garinimo būdu. Šiame išradime yra kombinuojamas paviršiaus energijos keitimas, naudojant aktyvavimą žematemperatūrinėje ($T_{jonų} \leq 10^5$ K) plazmoje, siekiant pagerinti nanodarinių adheziją prie dengiamo paviršiaus, ir plonų nanodarinių gavimą reaktyvioje Ar+O₂ dujų aplinkoje ant neišpūsto PS granulių paviršiaus ir po to einančiomis technologinėmis PS grūdelių išpūtimo ir EPS plokščių formavimo operacijomis.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

Pav. 1 pateikta bendra patentuojamo proceso eiga;

Pav. 2 pavaizduota aktyvavimo ir nanodarinių sintezės kamera;

Pav. 3 pateiktos skenuojančio elektroninio mikroskopo neišpūsto PS granulių vaizdų nuotraukos su Ti oksido pagrindo nanodariniiais ant paviršiaus (raudoni taškai).

Išradimo realizavimo aprašymas

Išradimo koncepcijos algoritmas yra pateikiamas pav. 1. Detalus aprašas:

1. Polimerinius (PS) bandinius – grūdelius 1 talpiname į vakuuminę kamerą 2 (pav. 2), kurioje atliekame paviršiaus aktyvaciją. Slėgis aktyvacijos metu – 0,01-0,1 mbar. Aktyvacijai naudojamai plazmai sužadinti naudojamas DC maitinimo šaltinis arba impulsinis DC maitinimo šaltinis (šaltinio dažnis iš 2 kHz-20 kHz intervalo), arba RF maitinimo šaltinis 3. Plazmą generuojantis elektrodas 4 turi būti 3-8 cm atstumu nuo aktyvuojamų neišpūsto PS grūdelių. Plazmos šaltinio galia tenkanti atitinkamo elektrodo ploto vienetui yra 0,2-1,0 W/cm². Aktyvacijos laikas 20-60 sekundžių.

2. Aktyvuoti neišpūsti PS grūdeliai 1 neištraukiami iš kameros 2 ir atliekamas kameros 2 atsiurbimas vakuuminiais siurbliais 5 iki ne didesnio kaip 7×10^{-4} mbar slėgio. Atsiurbus, į kamerą 2 paduodamas Ar:O₂ dujų mišinys santykiu 70±10:30±10. Magnetronų 6 maitinimui galima naudoti DC, arba impulsinį DC, arba RF šaltinius. Maitinimo galia, tenkanti magnetrono 6 darbinio paviršiaus plotui, gali kisti tarp 1,0-3,0 W/cm². Atstumas tarp magnetrono 6 ir grūdelių padėklo 7 priklauso nuo dengiamos PS medžiagos: kuo lydymosi temperatūra mažesnė, tuo atstumas turi būti didesnis, ir atvirkščiai. Gaunamos oksido pagrindo nanodalelės tolygiai pasiskirsto ant grūdelio paviršiaus (pav. 3)

3. Jei reikalinga organizuoti nenutrūkstamą gamybą, reikia egzistuojančios šliuzinės magnetroninio garinimo sistemos pagrindinę kamerą, kurioje atliekamas garinimas, parengti, kaip parodyta pav. 2, ir panaudoti technologinę seką, pateiktą 1-3 punktuose. Aktyvavimą galima atlikti tiek šliuzinėje kameroje, tiek nepriklausomoje kameroje. Aktyvuoti grūdeliai išlieka aktyvūs iki 5 parų, esant kambario temperatūrai ir oro santykinei drėgmei ne aukštesnei nei 55%.

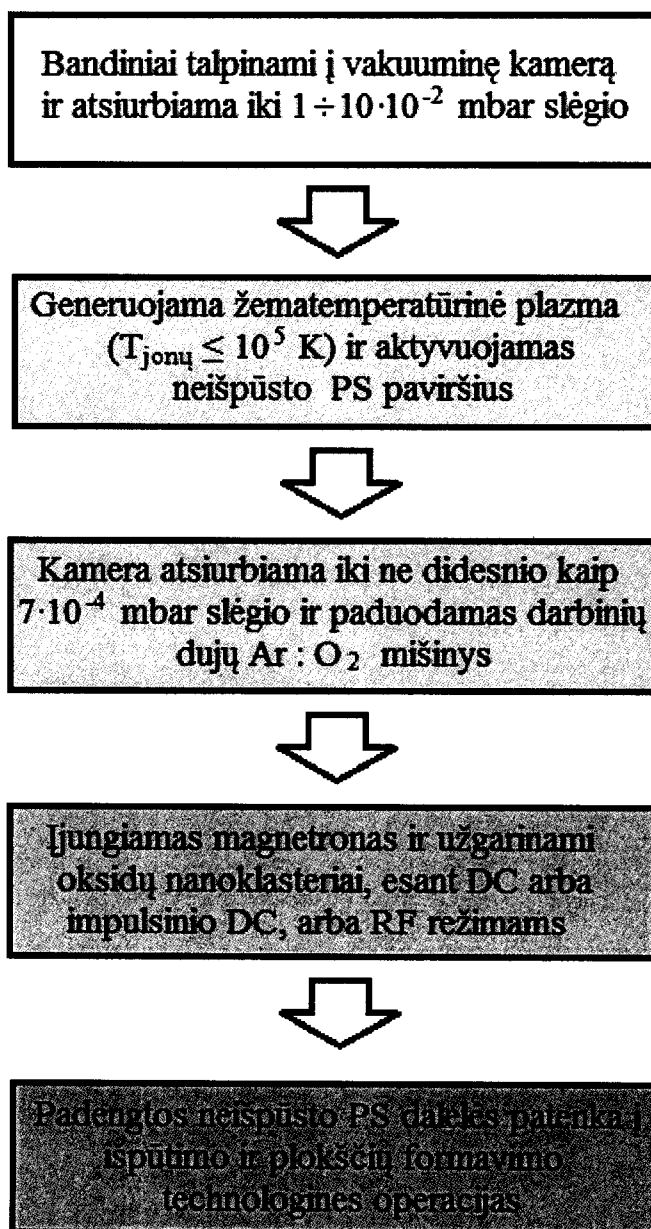
IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Polistireninio putplasčio (EPS) tūrinių savybių pagerinimo būdas, panaudojant oksidų pagrindo nanodarinius, apimantis neišpūstų EPS grūdelių paviršių aktyvavimą plazmoje ir po to vykdomą oksido pagrindo nanodarinių užnešimą ant aktyvuotų paviršių, besiskiriantis tuo, kad

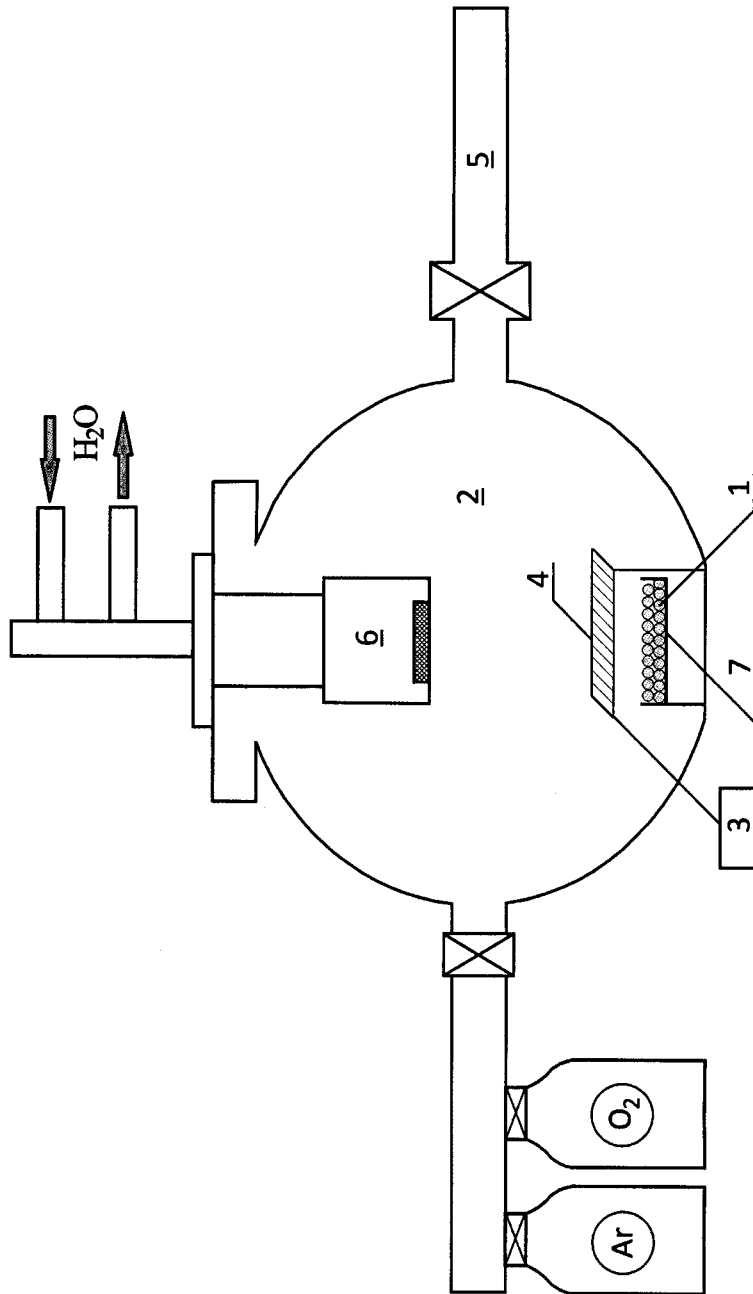
(a) prieš užnešimą neišpūsto PS grūdelių paviršių aktyvuoja RF arba 2,0-20 kHz dažnio impulsinio DC arba DC maitinimo šaltinio generuotoje žematemperatūrinėje ($T_{\text{jonų}} \leq 10^5$ K) plazmoje, 20-60 sekundžių trukmės aktyvacijos metu palaikant 0,01-0,1 mbar slėgį ir sudarant 3-8 cm atstumą tarp neišpūsto PS granulių ir plazmą generuojančio elektrodo, kurio plotui tenkanti galia – 0,2-1,0 W/cm²;

(b) užneša oksido pagrindo (SiO₂ ar TiO₂) nanodarinius ant atskirų neišpūstų PS grūdelių, kurie vėliau išpučiami ir sulydomi;

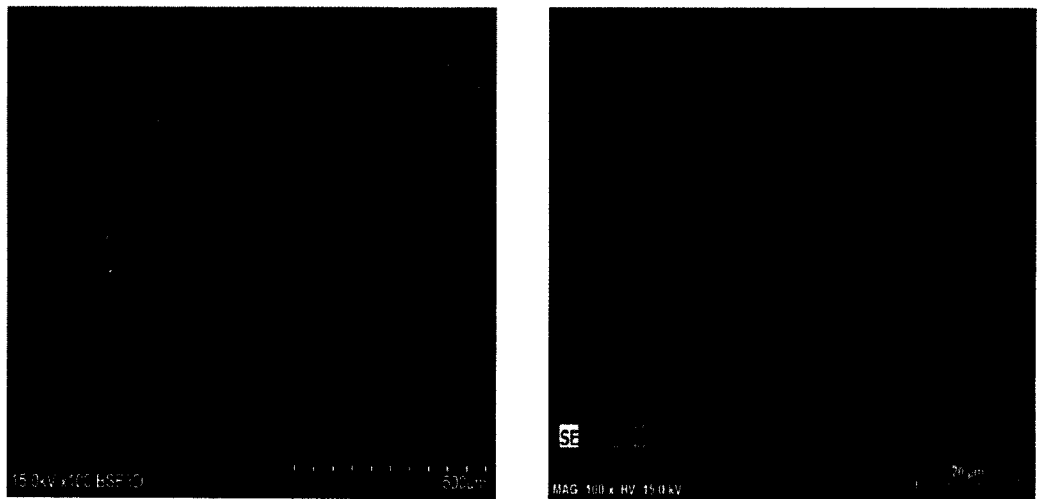
(c) nanodarinių užnešimui naudoja magnetroninio garinimo metodą reaktyvioje Ar:O₂ aplinkoje, esant Ar:O₂ dujų mišinio santykiui 70±10:30±10, magnetronų maitinimui naudoja DC arba impulsinį DC, arba RF šaltinius, palaikant magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkančią maitinimo galią tarp 1,0-3,0 W/cm².



Pav. 1



Pav. 2



Pav. 3