

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243570 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433738**

(22) Data zgłoszenia: **2020.04.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.11.02 BUP 31/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08K 3/013** (2018.01)

**C08K 3/014** (2018.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANNA MARZEC, Łódź, PL**

**BOLESŁAW SZADKOWSKI, Łódź, PL**

**MAŁGORZATA KUŚMIEREK, Domaniewice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL**

(54) Tytuł:

**Kompozyt polimerowy o zwiększonej odporności na starzenie pod wpływem promieniowania słonecznego**

**PL 243570 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt polimerowy o zwiększonej odporności na starzenie pod wpływem promieniowania słonecznego.

Wyroby polimerowe podczas eksploatacji mogą zmieniać swoje właściwości użytkowe. Jest to spowodowane oddziaływaniem szeregu czynników wywołujących proces starzenia, a mianowicie promieniowania słonecznego, wody, ciepła, mikroorganizmów oraz naprężeń wewnętrznych. W przypadku materiałów eksploatowanych w warunkach zewnętrznych procesy starzenia powodowane są głównie czynnikami klimatycznymi (promieniowanie słoneczne, temperatura, wiatr). Ważne jest, aby właściwości materiałów polimerowych, między innymi takie jak wytrzymałość mechaniczna czy barwa nie ulegały zmianom w warunkach użytkowania.

Zapobieganie i ograniczenie procesów starzenia polimerów jest działaniem polegającym na modyfikacji polimeru lub dodawaniu odpowiednich substancji chemicznych w celu wydłużenia czasu użytkowania przy zachowaniu zadowalających właściwości kluczowych wyrobu. Jako substancje przeciwstarzeniowe najczęściej wykorzystuje się aminy (aromatyczne, alifatyczne, cykliczne oraz ich pochodne), benzofenony, benzotriazole, pochodne triazyny i polifenole.

W opisie patentowym PL 225134 ujawniono kompozycję elastomerową przeznaczoną na wyroby o podwyższonej odporności na starzenie klimatyczne i promieniowanie UV, zawierającą cykliczny kopolimer etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową w postaci pochodnej antrachinonu powstałej w wyniku podstawienia antrachinonu w pozycjach 1; 1,4; 1,5; 1,8; 1,4, 5,8 podstawnikami elektrono-donorowymi, jak OH, NH<sub>2</sub>, NHR, SR jednakowymi w pozycjach 1,4; 1,5; 1,8; 5,8, w których R oznacza grupę alkilową o wzorze ogólnym C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, w którym n = 1–4 lub grupę fenyłową podstawioną tą grupą alkilową.

Przedmiotem opisu patentowego PL 234165 jest kompozycja polimerowa przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na działanie promieniowania UV, zawierająca kauczuk etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową w postaci naturalnego przeciwutleniacza z grupy polifenoli w postaci kwasów hydroksycynamonowych z grupy obejmującej kwas ferulowy, kwas kofeiny, kwas kawowy, w ilości od 0,5–4 części wagowych na 100 części wagowych polimeru.

Z opisu patentowego PL 234166 jest znana kompozycja poliestrowa przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na działanie promieniowania UV, zawierająca poliester alifatyczny oraz jako substancję przeciwstarzeniową naturalny przeciwutleniacz z grupy polifenoli w postaci kwasów hydroksycynamonowych,

Znane jest też stosowanie barwnika pochodzenia roślinnego – lawsonu jako substancji ograniczającej starzenie kauczuku naturalnego (czasopismo *Przemysł Chemiczny*, 4, 2010).

Pigmenty ziemne są dotychczas stosowane jako środki barwiące w farbách, zarówno malarskich jak i komercyjnych. Znane są między innymi pigmenty ziemne, takie jak

- ochra czerwona stanowiąca mieszaninę tlenków Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- ochra złota stanowiąca mieszaninę tlenków Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- puzzola stanowiąca mieszaninę czerwonych pigmentów ziemnych, zawierająca pierwiastki, takie jak Sb, As, Ba, Be, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Os, Hg, Se, Au, Tl, V, Sn, Zn,
- ziemia bohemicka stanowiąca mieszaninę zielonych pigmentów ziemnych, zawierająca w swym składzie pierwiastki, takie jak Fe, Al, Si, K, Mg, Ca oraz pigment Green 23.

Niniejszy wynalazek rozwiązuje problem opracowania składu kompozytu polimerowego o zwiększonej odporności na starzenie pod wpływem promieniowania słonecznego, z zastosowaniem łatwodostępnych związków barwnych pochodzenia naturalnego, niestosowanych dotychczas w funkcji substancji przeciwstarzeniowej.

Kompozyt polimerowy o zwiększonej odporności na starzenie pod wpływem promieniowania słonecznego, zawierający kopolimer etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową **według wynalazku** jako substancję przeciwstarzeniową i jednocześnie nadającą mu barwę zawiera nieorganiczny pigment ziemny w postaci ochry czerwonej, ochry złotej, puzzoli lub ziemi bohemickiej, w ilości 0,5–4 części wagowych na 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-norbornenowego. Kompozyt zawiera korzystnie 2 części wagowe nieorganicznego pigmentu ziemnego na 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

Stosowane w kompozycie według wynalazku pigmenty ziemne podwyższają odporność kompozytu polimerowego na działanie promieniowania słonecznego w pełnym zakresie w zdecydowanie większym stopniu niż barwniki pochodzenia naturalnego stosowane dotychczas jako substancje przeciwstarzeniowe.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia wykres ilustrujący zmianę indeksu karbonylowego – parametru CI w funkcji czasu starzenia kompozytów I–V przygotowanych w przykładzie, fig. 2 – wykres parametru  $\Delta E$ , służącego do oceny zmiany barwy w funkcji czasu starzenia ww. kompozytów I–V, fig. 3 – wykres ilustrujący współczynniki starzenia K w funkcji czasu starzenia ww. kompozytów I–V.

Części podane w przykładzie oznaczają części wagowe.

Przykład

Sporządzono kompozyty polimerowe o składzie:

Kompozyt I

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części  
pigment ziemny ochra czerwona – 2 części.

Kompozyt II

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części  
pigment ziemny ochra złota – 2 części.

Kompozyt III

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części  
pigment ziemny puzzola – 2 części.

Kompozyt IV

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części  
pigment ziemny ziemia bohemiczna – 2 części.

Przygotowano także, dla celów porównawczych, kompozyt o składzie:

Kompozyt V

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części  
barwnik pochodzenia naturalnego – lawson – 2 części.

Stosowano pigmenty firmy Kremer Pigments.

Z kompozytów tych uformowano próbki w czasie 5 minut w temperaturze 120°C. Uformowano także próbkę porównawczą z samego kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

Próbki sporządzone z kompozytów polimerowych I–V oraz próbkę z samego kopolimeru poddano analizie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) za pomocą spektrometru Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR. Widma FTIR dla wszystkich próbek zarejestrowano w zakresie skanowania od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Wartość indeksu karbonylowego CI wyliczono na podstawie równania:

$$CI = \frac{A_{>C=O}}{A_{-CH_2-}}$$

w którym oznaczają:

$A_{C=O}$  – wartość absorbancji przy maksymalnej wartości piku w zakresie długości fali 1800–1680  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznej dla drgań wibracyjnych grupy karbonylowej  $>C=O$ ,

$A_{-CH_2-}$  – wartość absorbancji przy maksymalnej wartości piku w zakresie długości fali 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznej dla drgań wibracyjnych grupy metylenowej  $-CH_2-$ . Na podstawie wartości indeksu CI (fig. 1 rysunku) scharakteryzowano tendencję do starzenia – im wyższa wartość indeksu CI, tym w większym stopniu kompozyt ulega starzeniu.

W kolejnym badaniu scharakteryzowano zmiany koloru próbek (fig. 2 rysunku). Za pomocą spektrofotometru UV-VIS w zakresie promieniowania 360–740 nm w systemie przestrzeni barw CIELab dokonano pomiaru barwy kompozytów. Wartość zmiany koloru obliczono jako całkowitą zmianę barwy ( $\Delta E$ ) zgodnie z poniższym wzorem:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

w którym oznaczają:

L – jasność próbki,

a – położenie barwy na osi czerwieni-zieleni,

b – położenie barwy na osi żółcieni-błękitów.

Następnie wykonano pomiar wytrzymałości na rozciąganie badanych próbek przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell, w celu oznaczenia wytrzymałości mechanicznej przy zerwaniu oraz wydłużenia względnego. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Kompozyt	TS <sub>0</sub> [MPa]	TS <sub>200h</sub> [MPa]	TS <sub>500h</sub> [MPa]
porównawcza (kopolimer etylenowo-norbornenowy)	40.8	44.2	12.7
kopolimer etylenowo-norbornenowy + ochra czerwona	42.4	41.5	37.4
kopolimer etylenowo-norbornenowy + ochra złota	41.8	44.2	38.9
kopolimer etylenowo-norbornenowy + puzzola	42.7	40.7	35.0
kopolimer etylenowo-norbornenowy + ziemia bohemiczna	36.3	37.9	14.9
kopolimer etylenowo-norbornenowy + lawson	39.4	38.3	28.7

w której oznaczają:

- TS<sub>0</sub> – wytrzymałość na rozciąganie próbek niepoddanych starzeniu,  
 TS<sub>200h</sub> – wytrzymałość na rozciąganie próbek po 200 godzinach starzenia UV,  
 TS<sub>500h</sub> – wytrzymałość na rozciąganie próbek po 500 godzinach starzenia UV

Wszystkie z wymienionych pomiarów służących do określenia CI, ΔE oraz wytrzymałości mechanicznej zostały ponownie przeprowadzone dla próbek kompozytów I–V i próbki odniesienia po czasie 200 i 500 godzin. Przez ten czas próbki zostały poddane symulacji procesu starzenia w aparacie Solar Climatic 340 zakresie promieniowania λ = 280–3000 nm.

Warunki panujące w komorze:

- dla segmentu dziennego: promieniowanie słoneczne, temperatura 70°C, wilgotność 50%, czas trwania 8 h,
- dla segmentu nocnego: brak promieniowania temperatura -20°C, wilgotność 60%, czas trwania 4 h.

Ponadto na podstawie zmian właściwości mechanicznych kompozytów wyznaczono współczynnik starzenia K z wzoru:

$$K = \frac{(TS * EB)_{\text{po starzeniu}}}{(TS * EB)_{\text{przed starzeniem}}}$$

w którym oznaczają:

- TS – wytrzymałość na rozciąganie próbki [MPa],  
 EB – wydłużenie względne próbki [%].

Wyniki obliczeń współczynnika starzenia K przedstawiono na fig. 3 rysunku.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt polimerowy o zwiększonej odporności na starzenie pod wpływem promieniowania słonecznego, zawierający kopolimer etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową, **znamienny tym**, że jako substancję przeciwstarzeniową i jednocześnie nadającą mu barwę zawiera nieorganiczny pigment ziemny w postaci ochry czerwonej, ochry złotej, puzzoli lub ziemi bohemicznej, w ilości 0,5–4 części wagowych na 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-norbornenowego,
2. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 2 części wagowe nieorganicznego pigmentu ziemnego na 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

Rysunki

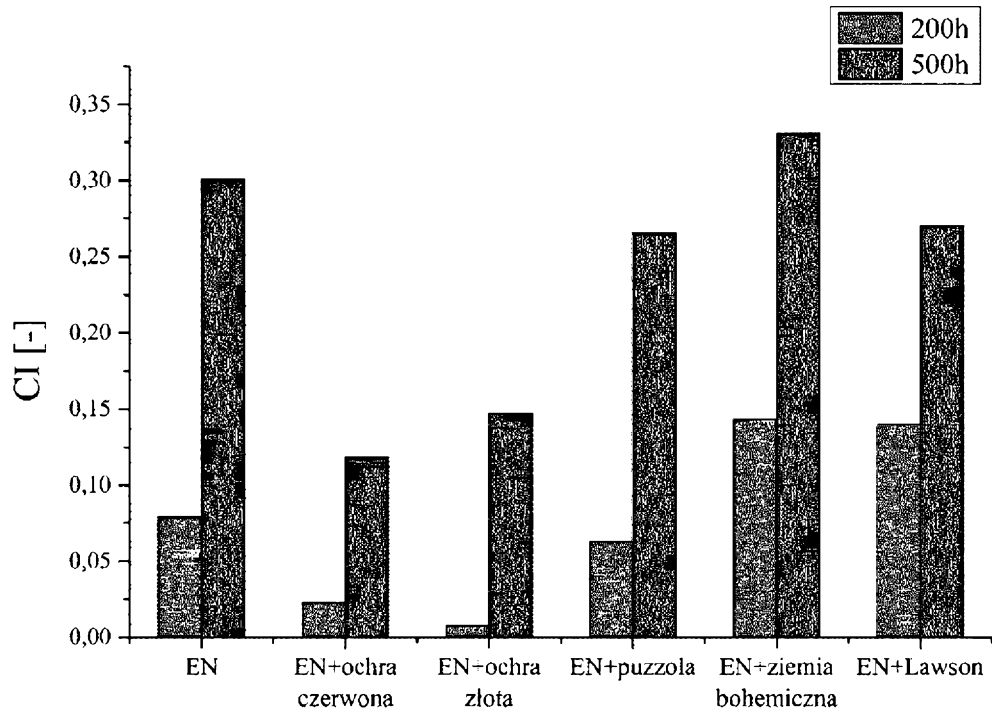


Fig. 1

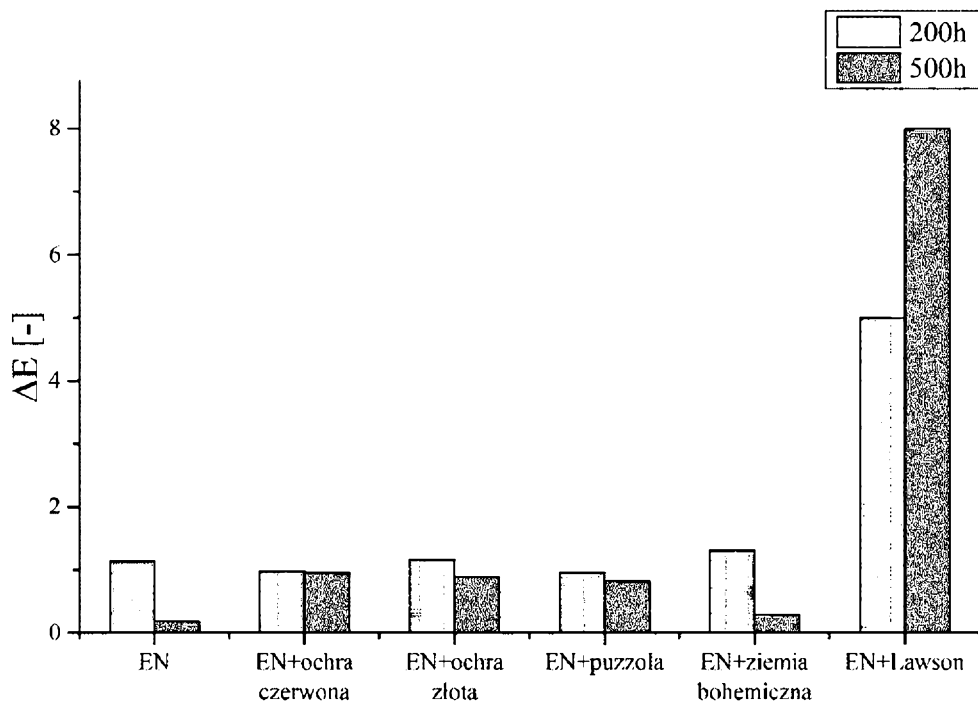


Fig. 2

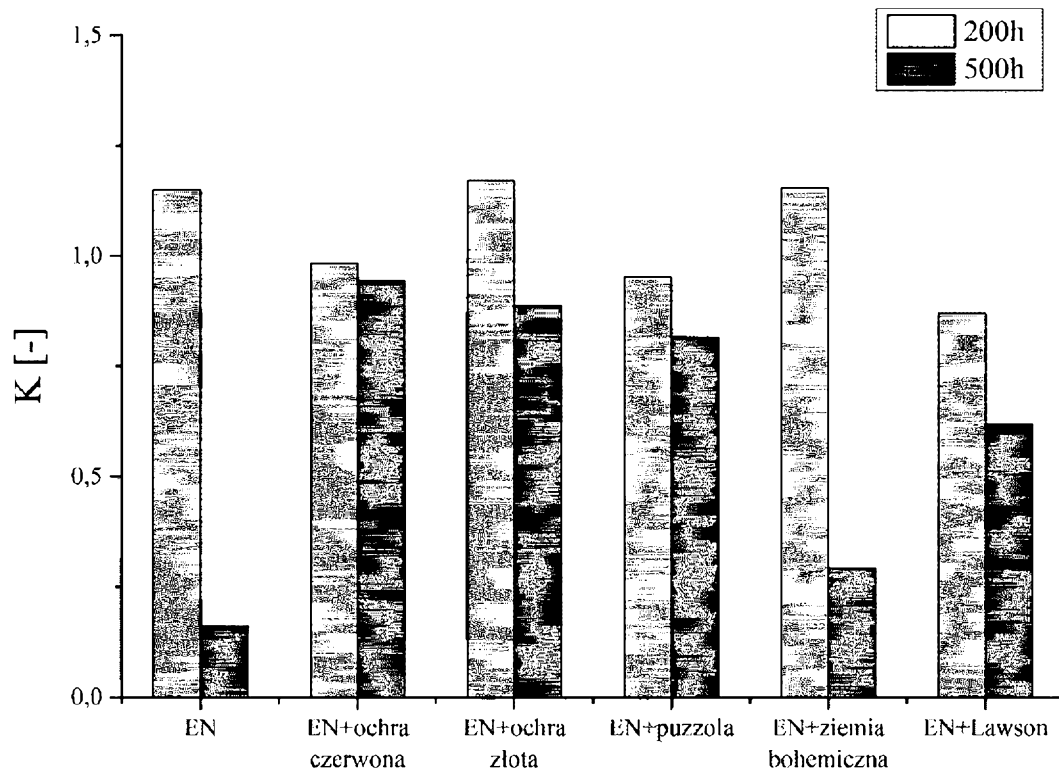


Fig. 3