

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245064 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433445**

(22) Data zgłoszenia: **2020.04.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.04 BUP 27/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.06 WUP 19/2024**

(51) MKP:

B29C 41/04 (2006.01)

B29C 41/06 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JACEK ANDRZEJEWSKI, Rakoniewice, PL

MAREK SZOSTAK, Swarzędz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego metodą odlewania rotacyjnego

PL 245064 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytów polimerowych metodą odlewania rotacyjnego inaczej zwaną rotomoldingiem.

Technologia odlewania rotacyjnego stanowi jedną z nielicznych odmian przemysłowych procesów przetwórstwa tworzyw sztucznych, w których materiał nie jest poddawany topieniu poprzez zastosowanie ślimakowych układów uplastyczniających. Dodatkowo metoda ta pozwala wytwarzać wyroby wielkogabarytowe o kubaturze często przekraczającej 1 m³. Niestety ze względu na charakter procesu rotomoldingu jest mało wydajny, na co główny wpływ długi czas wymagany na podgrzanie i schłodzenie materiału wsadowego. Kolejnym ograniczeniem jest bardzo wąski wybór materiałów polimerowych nadających się do produkcji wyrobów odlewanych rotacyjnie, gdzie większość wyrobów jest wytwarzana z polietylenu, rzadziej polipropylenu lub polimerów technicznych jak poliwęglan lub poliamid. Kompozyty polimerowe produkowane są niezwykle rzadko, głównie ze względu na znaczne pogorszenie się właściwości mechanicznych tego typu materiałów. Próby badań w tym temacie dowodzą jednak, że z technologicznego punktu widzenia jest to możliwe. Przykład stanowią tu badania nad zastosowaniem włókien naturalnych do wzmocnienia PE [Cisneros-López EO, González-López ME, Pérez-Fonseca AA, González-Núñez R, Rodrigue D, Robledo-Ortiz JR. Effect of fiber content and surface treatment on the mechanical properties of natural fiber composites produced by rotomolding. *Composite Interfaces* 2017; 24: 35–53. doi:10.1080/09276440.2016.1184556; López-Bañuelos RH, Moscoso FJ, Ortega-Gudiño P, Mendizabal E, Rodrigue D, González-Núñez R. Rotational molding of polyethylene composites based on agave fibers. *Polymer Engineering & Science* 2012; 52: 2489–97. doi:10.1002/pen.23168; Torres FG, Aragon CL. Final product testing of rotational moulded natural fibre-reinforced polyethylene. *Polymer Testing* 2006; 25: 568–77. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.03.010.; Cisneros-López EO, Pérez-Fonseca AA, Fuentes-Talavera FJ, Anzaldo J, González-Núñez R, Rodrigue D, et al. Rotomolded polyethylene-agave fiber composites: Effect of fiber surface treatment on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* 2016; 56: 856–65. doi:10.1002/pen.24314; Vázquez-Fletes RC, Rosales-Rivera LC, Moscoso-Sánchez FJ, Mendizabal E, Ortega-Gudiño P, González-Núñez R, et al. Preparation and characterization of multilayer foamed composite by rotational molding. *Polymer Engineering & Science* 2016; 56: 278–86. doi:10.1002/pen.24253.] oraz PLA [González ME, Aida L, Fonseca AP, Cisneros EO, Ricardo L, Gonzalez M, et al. Effect of Maleated PLA on the Properties of Rotomolded PLA-Agave Fiber Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment* 2018; 0:0. doi:10.1007/s10924-018-1308-2; Cisneros-López EO, Pérez-Fonseca AA, González-García Y, Ramírez-Arreola DE, González-Núñez R, Rodrigue D, et al. Polylactic acid-agave fiber biocomposites produced by rotational molding: A comparative study with compression molding. *Advances in Polymer Technology* 2018; 37: 2528–40. doi:10.1002/adv.21928.].

W każdym z tych przypadków jednak, obecność włókien krótkich prowadziła do osłabienia materiału, w szczególności pogorszyła udarność.

Zasada procesu odlewania rotacyjnego polega na umieszczeniu polimeru w formie proszku lub mikrogranulatu we wnętrzu zamkniętej formy. W kolejnym kroku forma umieszczana jest na uchwycie umożliwiającym jej obrót w dwóch osiach. Następnie obracająca się forma jest umieszczana w komorze cieplej umożliwiającej rozgrzanie powierzchni formy powyżej temperatury topnienia przetwarzanego polimeru. Proces wygrzewania jest prowadzony do momentu całkowitego stopienia materiału wsadowego, co może trwać od kilku do kilku dziesięciu minut, w zależności od gabarytów wyrobu i ilości materiału. Po etapie grzania rozgrzana i obracająca się forma jest wyjmowana z komory grzewczej i schładzana poprzez nawiew schłodzonego powietrza lub natrysk medium chłodzącego. Po osiągnięciu temperatur odformowania forma jest otwierana a wyrób usuwany z jej wnętrza tak by przygotować przestrzeń na kolejną porcję materiału wsadowego.

Dotychczas znane są rozwiązania tego typu stosowane dla materiałów przygotowywanych metodą reaktywnego odlewania rotacyjnego. W opisie patentowym US20110297296A1 została zaprezentowana zbliżona metoda wykonywania odlewów kompozytowych przy użyciu mieszanki poliuretanowej. W opisanym sposobie wzmocnienie kompozytowe może zostać użyte w formie pierwotnej czyli tkaniny lub maty z włókien szklanych. Niestety metoda ta nie nadaje się do przetwórstwa polimerów termoplastycznych, głównie ze względu na wysoką lepkość polimerów w stanie stopionym. Opisane w opisie patentowym żywice poliuretanowe, poliestrowe lub epoksydowe charakteryzują się lepkością kilka rzędów wielkości niższą od stopionych polimerów termoplastycznych, dlatego możliwa jest impregnacja

tkaniny wzmacniającej przez osnowę. Podobne rozwiązanie uwzględniające zastosowanie techniki odlewania rotacyjnego z wykorzystaniem insertu umieszczonego w formie opisuje US3989787A. W tym jednak przypadku głównym przedmiotem patentu jest sposób wytwarzania elementów rurowych, poprzez połączenie fragmentów orurowania w procesie odlewania rotacyjnego. Metoda ta stanowi w istocie pewną odmianę technologii zgrzewania rur, jednak w jej wyniku nie następuje pełne przetopienie polimeru termoplastycznego, a połączenie ma charakter mechaniczny.

Kolejnym z przykładów prób zastosowania wzmocnienia włóknami długimi stanowi praca A. Greco z 2015 roku [Greco A, Maffezzoli A. Rotational molding of biodegradable composites obtained with PLA reinforced by the wooden backbone of opuntia ficus indica cladodes. *Journal of Applied Polymer Science* 2015; 132: 42447. doi:10.1002/app.42447.], w badaniach tych wzmocnienie kompozytowe stanowiła mata otrzymana z włókien opuncji, polimerem bazowym zaś był polilaktyd PLA. Mata wzmacniająca została docięta tak by możliwe było jej zamocowanie na jednej ze ścianek formy odlewniczej. Zastosowana odmiana PLA odznaczała się niską lepkością, jednak konieczne było dodatkowe zastosowanie plastyfikatora w postaci glikolu polietylenowego (PEG). Ci sami autorzy są też twórcami badań w zakresie prób wzmacniania polietylenu za pomocą taśmy pultrudowanej [Greco A, Romano G, Maffezzoli A. Selective reinforcement of LLDPE components produced by rotational molding with thermoplastic matrix pultruded profile. *Composites Part B* 2014; 56: 157–62. doi:10.1016/j.compositesb.2013.08.047.]. Materiał osnowy stanowił polimer LLDPE, w technice odlewania rotacyjnego materiał ten stanowi dominujące tworzywo. Jako wzmocnienie zastosowano taśmę wzmocnioną włóknem szklanym na osnowie z żywicy winylowo-estrowej. W omawianym przykładzie wzmocnienie kompozytowe zostało umieszczone selektywnie na obwodzie produkowanego wyrobu, co zapewniło zwiększoną sztywność detalu oraz ograniczyło deformację w trakcie prób ciśnieniowych.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu polimerowego metodą odlewania rotacyjnego, w którym w pierwszej kolejności metodą prasowania, wytłaczania, pultruzji, wtryskiwania, bądź inną techniką przetwórstwa materiałów kompozytowych umożliwiającą wytworzenie materiału polimerowego o zawartości napełniacza od 0,1% do 95% wytwarza się litą wkładkę kompozytową (prepreg). Przy czym powierzchnia prepregu zależna jest od wymiarów wytwarzanego wyrobu, korzystnie od 1 cm² do 10 m², a grubość prepegu uzależniona jest od wymaganej grubości dla wyrobu odlewane go i zwiera w zakresie od 0,1 mm do 30 mm. Osnowę polimerową wkładki stanowi materiał identyczny z tym zastosowanym jako proszek w procesie odlewania rotacyjnego. Tak przygotowany prepreg umieszcza się i mocuje trwale na ściance formy odlewniczej po czym przeprowadza się odlewanie rotacyjne.

Osnowę polimerową dla napełniacza stanowi liniowy polietylen niskiej gęstości (LLDPE) lub polilaktyd (PLA).

Natomiast napełniacz kompozytowy stanowią włókna bazaltowe lub lniane w postaci tkanin, mat, rowingu lub włókien ciętych o długości od 0,01 mm do 10 mm.

W korzystnym wariantcie napełniacz kompozytowy może stanowić rozdrobniona frakcja mineralna w postaci talku, kredy lub napełniacza nieorganicznego w postaci proszkowej, rozdrobnione proszki metaliczne; miedź, aluminium, mosiądz lub żelazo, nanododatki: glinki bentonitowe, montmorylonit, haloizyt, nanorurki węglowe, grafen lub wzmocnienie w postaci płytkowej, sferycznej lub włóknistej o rozmiarze cząstek nie przekraczającym 500 μm.

Opisywana metoda wytwarzania wyrobów kompozytowych techniką odlewania rotacyjnego według wynalazku charakteryzuje się zbliżoną do tradycyjnego procesu metodologią. Wkładka kompozytowa wzmacniająca zewnętrzną powłokę wyrobu, zostaje umieszczona na wewnętrznej ściance formy. W zależności od wymagań procesu wkładka może być mocowana mechanicznie za pomocą kołków lub śrub, bądź przyklejona odpowiednio dobranym spoiwem. Po zamontowaniu wkładki forma odlewnicza jest napełniana proszkiem polimerowym i zamknięta. Następnie procedura wytwarzania przebiega w identyczny sposób jak w przypadku wyrobów tradycyjnych, czyli poprzez podgrzanie formy i stopienie proszku, a następnie utwardzenie materiału w cyklu chłodzenia.

Cechą wyróżniającą omawianą technikę od tradycyjnych technik odlewania rotacyjnego jest zastosowanie kompozytowego wzmocnienia, w postaci wkładki wzmacniającej. Jak wcześniej wspomniano najbardziej optymalnym układem jest zastosowanie jako materiału kompozytowej wkładki na osnowie termoplastycznej, najbardziej korzystnie, gdy osnowę polimerową wkładki stanowi materiał identyczny z tym zastosowanym jako proszek we właściwym procesie odlewania rotacyjnego. Nie stanowi to jednak reguły koniecznej, jeśli adhezja wkładki kompozytowej do polimeru odlewane go jest wystarczająca i zapewnia prawidłowe wtopienie się wkładki. Proponowana technika wytwarzania wkładek

kompozytowych jest prasowanie, jednak możliwe jest również zastosowanie technologii pultruzji. Istotne ze względu na właściwości mechaniczne wkładek jest zastosowanie odpowiedniej ilości włókien wzmacniających, w ilości od 0,1 do 95%. Zastosowana forma wzmocnienia mogą być włókna długie (rowing), tkaniny, maty, włókna cięte lub nawet krótkie w zakresie długości od 0,1 mm do kilku metrów. Możliwy do zastosowania typ wzmocnienia mogą stanowić włókna szklane, węglowe, bazaltowe, aramidowe, naturalne, oraz innego typu włókniste wzmocnienie w formie włókien mineralnych, syntetycznych lub naturalnych możliwych do wytworzenia dostępnymi technikami przetwórstwa kompozytów.

Omawiana metoda obejmuje sposób przygotowania kompozytowego wyrobu poprzez umiejscowienie prepregu we wnętrzu formy odlewniczej, co zapewnia trwałe połączenie elementu wzmacniającego z pozostałą częścią wyrobu odlewanego. Poprzez zastosowanie kompozytowej wkładki możliwe będzie zwiększenie wytrzymałości powłoki wyrobu odlewanego, co może pozwolić na podwyższenie jego cech mechanicznych lub redukcję masy poprzez zmniejszenie wymaganej grubości powłoki produkowanego detalu.

Zaprezentowany w niniejszym opisie sposób wytwarzania kompozytów umożliwia przygotowanie wzmocnionych wyrobów odlewanych rotacyjnie, bez konieczności modyfikacji materiału polimerowego stosowanego w trakcie procesu. Dzięki zastosowaniu wkładek możliwe jest selektywne pozycjonowanie kompozytowego wzmocnienia, tylko w miejscach gdzie jest to niezbędne ze względu na warunki eksploatacyjne.

Przykłady zamieszczone poniżej mają na celu przedstawienie możliwych wariantów metody przygotowania kompozytów polimerowych z zastosowaniem kompozytowej wkładki.

Przykład 1

Wkładka w postaci płaskiej płyty o grubości 0,5 mm, wykonany techniką prasowania poprzez wzmocnienie polietylenu LLDPE tkaniną bazaltową, zostaje zamocowany na ściance formy odlewniczej. W innych przypadkach wzmocnienie kompozytowe stanowić mogą włókna szklane, węglowe lub włókna naturalne. W przypadkach zaś gdy napełniacz polimerowy stanowić będzie materiał w postaci rozdrobnionej lub proszkowej, zastosowanie znaleźć mogą napełniacze mineralne, metaliczne lub nanonapełniacze, mogące w korzystny sposób wpłynąć na właściwości kompozytowej wkładki. W kolejnym etapie forma zostaje napełniona proszkiem polietylenowym, ilość proszku powinna zapewnić pokrycie ścianki formy do grubości 1 mm, jednak przyjmuje się możliwość zastosowania takiej ilości materiału która zapewnia uzyskanie grubości ścianki w przedziale od 0,5 do 30 mm. Zamknięta forma zostaje umieszczona na ramieniu obrotowym maszyny rotacyjnej, a następnie uruchomiony zostaje ruch obrotowy formy. W kolejnym etapie forma zostaje przemieszczona do zamkniętej komory grzewczej, temperatura panująca w komorze wynosi 210°C, jednak ze względu na możliwość zastosowania innej grubości ścianki wyrobu, może się wahać w przedziale od 150 do 320°C. Czas nagrzewania wynosi 30 minut, w tym czasie forma odlewnicza obraca się stałą prędkością w dwóch osiach obrotu, w zależności od grubości ścianki wyrobu czas nagrzewania również może się zawierać w przedziale czasowym od 10 do 120 minut. Etap chłodzenia prowadzony jest niezwłocznie po wysunięciu formy z komory grzewczej. Czynnikiem chłodzącym jest wymuszony obieg powietrza. Czas chłodzenia wynosi 20 minut, względnie od 10 do 120 minut dla innych grubości ścianki. Po tym czasie schłodzony wyrób może zostać odformowany. W tabeli 1 prezentowane są wyniki badań wytrzymałościowych prowadzonych zgodnie z normą ISO 527.

Tabela 1
Właściwości kompozytów LLDPE/tkanina bazaltowa
otrzymanych metodą odlewania rotacyjnego

próbka	Wytrzymałość doraźna, przy rozciąganiu	Moduł sprężystości, przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu
	MPa	MPa	%
LLDPE	20	850	350
LLDPE/bazalt (wyrób)	120	1200	4,5

Przykład 2

Metodyka przygotowania próbek omawianego przykładu 2 jest identyczna z metodą odlewania opisywaną w przykładzie 1. O różnicy stanowią zastosowane materiały, gdzie polimerem bazowym jest

polilaktyd (PLA). Wkładkę kompozytową stanowi materiał PLA wzmocniony tkaniną lnianą, grubość kompozytu wynosi 1,0 mm. Podobnie jak w przykładzie 1 rolę napełniacza stanowią mogą innego typu materiały w postaci tkanin, mat, włókien, proszków lub granulatów. W kolejnym etapie forma zostaje napełniona proszkiem PLA, ilość proszku powinna zapewnić pokrycie ścianki formy do grubości 2 mm, jednak przyjmuje się możliwość zastosowania takiej ilości materiału która zapewnia uzyskanie grubości ścianki w przedziale od 0,5 do 30 mm. Zamknięta forma zostaje umieszczona na ramieniu obrotowym maszyny rotacyjnej, a następnie uruchomiony zostaje ruch obrotowy formy. W kolejnym etapie forma zostaje przemieszczona do zamkniętej komory grzewczej, temperatura panująca w komorze wynosi 210°C, jednak ze względu na możliwość zastosowania innej grubości ścianki wyrobu, może się wahać w przedziale od 150 do 320°C, należy jednak pamiętać o niskiej odporności PLA na wysokie temperatury, dlatego ekspozycja w przypadku temperatur powyżej 200°C powinna być zminimalizowana. Czas nagrzewania wynosi 20 minut, w tym czasie forma odlewnicza obraca się stałą prędkością w dwóch osiach obrotu, w zależności od grubości ścianki wyrobu czas nagrzewania również może się zawierać w przedziale czasowym od 10 do 120 minut. Podobnie jak w przypadku parametru temperaturowego zbyt długi czas przebywania w komorze pieca, może skutkować degradacją materiału nawet przy zachowaniu optymalnej temperatury procesu. Etap chłodzenia prowadzony jest niezwłocznie po wysunięciu formy z komory grzewczej. Czynnikiem chłodzącym jest wymuszony obieg powietrza. Czas chłodzenia wynosi 20 minut, względnie od 10 do 120 minut dla innych grubości ścianki. Po tym czasie schłodzony wyrób może zostać odformowany. W tabeli 2 prezentowane są wyniki badań wytrzymałościowych prowadzonych zgodnie z normą ISO 527.

Tabela 2
Właściwości kompozytów PLA/tkanina lniana otrzymanych
metodą odlewania rotacyjnego

próbka	Wytrzymałość doraźna, przy rozciąganiu	Moduł sprężystości, przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu
	MPa	MPa	%
PLA	52	3800	1,5
PLA/len (wyrób)	46	5300	1,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego metodą odlewania rotacyjnego, w którym w pierwszej kolejności metodą prasowania, wytłaczania, pultruzji, wtryskiwania, bądź techniką przetwórstwa materiałów kompozytowych umożliwiającą wytworzenie materiału polimerowego o zawartości napełniacza od 0,1% do 95% wytwarza się litą wkładkę kompozytową (prepreg), **znamienny tym**, że powierzchnia prepregu zależna jest od wymiarów wytwarzanego wyrobu, korzystnie od 1 cm² do 10 m², a grubość prepregu uzależniona jest od wymaganej grubości dla wyrobu odlewane go i zawiera się w zakresie od 0,1 mm do 30 mm, korzystnie osnowę polimerową wkładki stanowi materiał identyczny z tym zastosowanym jako proszek w procesie odlewania rotacyjnego, tak przygotowany prepreg umieszcza się i mocuje trwale na ściance formy odlewniczej po czym przeprowadza się odlewanie rotacyjne, przy czym osnowę polimerową dla napełniacza stanowi liniowy polietylen niskiej gęstości (LLDPE) lub polilaktyd (PLA), a napełniacz kompozytowy stanowią włókna bazaltowe lub lniane w postaci tkanin, mat, rowingu lub włókien ciętych o długości od 0,01 mm do 10 m.
2. Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że napełniacz kompozytowy stanowi rozdrobniona frakcja mineralna w postaci talku, kredy lub napełniacza nieorganicznego w postaci proszkowej, rozdrobnione proszki metaliczne: miedź, aluminium, mosiądz lub żelazo, nanododatki: glinki bentonitowe, montmorylonit, haloizyt, nanorurki węglowe, grafen lub wzmocnienie w postaci płytkowej, sferycznej lub włóknistej o rozmiarze cząstek nie przekraczającym 500 μm.