

## **Kompozyt na bazie polioksymetylenu oraz sposób jego wytwarzania**

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt na bazie polioksymetylenu oraz sposób wytwarzania takiego kompozytu.

5       Polioksymetylen (POM) nazywany również poliformaldehydem jest polimerem termoplastycznych o szerokim zastosowaniu, szczególnie jako konstrukcyjny materiał polimerowy, przeznaczony głównie do przetwórstwa metodą wtryskiwania, głównie na detale przeznaczone do wykorzystania w branży elektro-technicznej oraz motoryzacyjnej, jak również w wielu innych  
10 dziedzinach, gdzie wykorzystywane są jego ponadprzeciętne właściwości.

Główną cechą polioksymetylenu, która odróżnia ten materiał na tle pozostałym materiałów polimerowych, jest jego wysoki poziom krystaliczności, który dodatkowo uzyskiwany jest bez konieczności stosowania dodatkowych zabiegów technologicznych, na przykład stosowania wysokiej temperatury formy  
15 wtryskowej jak w przypadku PET i jego blendów. Ten wysoki poziom krystaliczności, powoduje iż wyroby otrzymywane z polioksymetylenu cechuje doskonała stabilność wymiarowa, doskonałe właściwości mechaniczne, jak również termo-mechaniczne. Dodatkową zaletą polioksymetylenu jest jego niska chłonność wody, która powoduje iż jest to materiał często zastępujący różne  
20 odmiany poliamidu (PA6, PA66, itp.), który jest obecnie najpowszechniej stosowanym polimerem konstrukcyjnym. Poliamid odznacza się jednak bardzo wysoką chłonnością wody (nawet do 10%), co powoduje jego plastyfikację, utratę właściwości mechanicznych oraz zmiany objętościowe, które prowadzą do obniżenia tolerancji kształtu i wymiarów produkowanych z niego elementu.

25       Polioksymetylen nie wykazuje wrażliwości na środowisko wodne, jest polimerem odpornym chemicznie, a jego cechy mechaniczne nie ulegają znacznym zmianom w czasie. Jednak obecna dynamika rozwoju tworzyw polimerowych wymaga zastosowania coraz lepszych materiałów, często o wymaganiach, które spełnić mogą jedynie kompozyty polimerowe.

30       Kompozyty polimerowe przeznaczone do przetwarzania metodą

wtryskiwania uzyskują swoje właściwości poprzez dodatek cząstek napełniaczy wzmacniających, najczęściej nieorganicznych. Największą popularność zyskały napełniacze w formie włóknistej, takie jak włókna szklane lub węglowe, które w formie włókien krótkich, o rozmiarach od kilku mikrometrów do nawet kilku centymetrów mogą być stosowane przy wykorzystaniu tradycyjnych maszyn i technologii przetwórczych. Skuteczną metodą poprawy właściwości mechanicznych tworzyw termoplastycznych w tym polioksymetylenu, może też być zastosowanie materiałów w formie proszków takich jak talk, kreda oraz innego typu napełniaczy mineralnych, które pomimo mniejszej skuteczności wzmocnienia niż włókna nadal poprawiają sztywność oraz stabilność wymiarową, a dodatkowo stanowią znacznie tańszą alternatywę dla włókien. Problemem w stosowaniu napełniaczy mineralnych oraz włókien wzmacniających jest ich duża gęstość, zwykle w przedziale 1,8-2,8 g/cm<sup>3</sup>. Przy gęstości polimerów termoplastycznych na poziomie 1,0-1,5 g/cm<sup>3</sup>, powoduje to, iż zwiększający się udział napełniacza w składzie, będzie przyczyną wzrostu gęstości, szczególnie że dla polimerów konstrukcyjnych udział wagowy różnego typu napełniaczy wynosi od 10% do nawet 50-60%, co przekłada się na znaczną zmianę (wzrost) wagi produkowanych elementów kompozytowych. Jest to szczególnie istotne dla branży samochodowej, dla której wzrost wagi poszczególnych elementów przekłada się na całościową wagę pojazdu i może końcowo powodować zwiększenie zużycia paliwa, redukcję zasięgu pojazdu oraz większą emisję CO<sub>2</sub>.

Kolejnym ważnym aspektem produkcji materiałów kompozytowych, zyskującym coraz większe zainteresowanie, jest konieczność zmniejszenia ilości stosowanych syntetycznych materiałów, nie tylko polimerowych, ale również materiałów nieorganicznych, których produkcja tak jak w przypadku włókien szklanych i węglowych, wymaga wielkich nakładów energetycznych, co zwiększa emisje gazów cieplarnianych i przyczynia się do ograniczenia zasobów kopalnych. Obecnie stosowaną alternatywą dla syntetycznych typów napełniaczy jest zastosowanie włókien naturalnych oraz różnego typu napełniaczy lignocelulozowych, takich jak łuski zbożowe lub łupiny orzechów. Napełniacze

tego typu są już z powodzeniem stosowane w przetwórstwie tworzyw użytkowych takich jak polietylen (PE) lub polipropylen (PP) oraz biopolimerów takich jak polilaktyd (PLA). Nadal jednak dla tworzyw konstrukcyjnych ograniczeniem stosowania napełniaczy naturalnych jest ich niska stabilność termiczna wynosząca  
65 około 200°C, podczas gdy dla większości polimerów technicznych procesy technologiczne prowadzone są w przedziale temperatur 230°C - 280°C, a nawet wyżej. Metody modyfikacji napełniaczy naturalnych mogą nieznacznie poprawić tą stabilność jednak nigdy nie będą one mogły konkurować z tradycyjnymi materiałami, takimi jak włókna szklane lub talk, gdzie stabilność temperaturowa  
70 sięga nawet 500-800°C.

Rozwiązaniem problemu stabilności termicznej napełniaczy naturalnych okazuje się proces karbonizacji biomasy, który polega na transformacji w trakcie procesu pirolizy (temp. 300-700 °C, bez udziału tlenu) organicznych komponentów struktury napełniaczy naturalnych do postaci czystego węgla  
75 pierwiastkowego o różnych odmianach alotropowych.

Powstały w tym procesie biowęgiel lub biosadza (z angielskiego *biocarbon* lub *biochar*) składa się głównie amorficznej odmiany struktury węglowej, jednak proces pirolizy prowadzić można w wyższej temperaturze, tak by atomy węgla mogły organizować się w bardziej wytrzymałe struktury krystaliczne takie jak  
80 grafit, w trakcie procesów wysoko-temperaturowych. Dotychczasowe badania naukowe i praktyka przemysłowa wskazuje, iż biomasa poddana procesowi pirolizy ma bardzo szerokie spektrum zastosowań: jako paliwo w dalszych procesach energetycznych, dodatek użyźniający glebę lub nawet materiał stosowany jako składnik kosmetyków. Zastosowanie jako dodatek do tworzyw  
85 polimerowych jest stosunkowo nowatorską dziedziną, jednak już od wielu lat z powodzeniem prowadzone są badania naukowe w tym zakresie, znane są również zastosowania przemysłowe. Jako przykład można przytoczyć prace nad zastosowaniem karbonizowanej biomasy do modyfikacji poliamidu (PA6 oraz PA6.10), w serii badań poświęconej tej tematyce E. Ogunsona wraz z zespołem  
90 (Ogunsona, E. O.; Misra, M.; Mohanty, A. K. - *Composites Part A: Applied*

*Science and Manufacturing* 2017, 98, 32.; *Journal of Applied Polymer Science* 2017, 134, 1.; *Polymer Degradation and Stability* 2017, 139, 76.) potwierdził skuteczność stosowania biowęgla z biomasy w postaci słomy miskantusa. W opisanych badaniach zastosowanie biowęgla w ilości od 10 do 40%  
95 skutkowało zwiększeniem, sztywności otrzymanych kompozytów, w wybranych przypadkach poprawie uległa też udarność. Jednak badania absorpcji wody potwierdziły nadal występujący problem wysokiej jej chłonności i działania plastyfikującego.

Kolejnym przykładem zastosowania biowęgla jest seria badań prowadzona  
100 przez E. Behazina i jego zespół (Behazin, E.; Misra, M.; Mohanty, A. - *Polymer Testing* 2017, 61, 364; *ACS Omega* 2017, 2, 2191.; *Composites Part B: Engineering* 2017, 118, 116.) (Behazin, E.; Rodriguez-Uribe, A.; Misra, M.; Mohanty, A. K. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2017, 105, 274.), która potwierdza możliwość zastosowania tego typu napelniaczy  
105 w przetwórstwie polipropylenu. W przypadku polipropylenu dodatek biowęgla w ilości od 10 do 30% wykazał pozytywne oddziaływanie na moduł sprężystości, jednak pozostałe parametry mechaniczne, w tym udarność uległy pogorszeniu.

Przykłady innych polimerów termoplastycznych takich jak PLA (Snowdon, M. R.; Mohanty, A. K.; Misra, M. - *ACS Omega* 2017, 2, 6446.), PET (You, X.;  
110 Snowdon, M. R.; Misra, M.; Mohanty, A. K. *ACS Omega* 2018, 3, 11759.) czy PTT (Nagarajan, V.; Mohanty, A. K.; Misra, M. *ACS Omega* 2016, 1, 636.) potwierdzają możliwość stosowania napelniaczy organicznych poddanych procesowi pirolizy w aplikacjach technicznych, w których mogą one skutecznie konkurować z klasycznymi napelniaczami mineralnymi takimi jak talk i kreda.

115 W zakresie zastosowań biowęgla do modyfikacji tworzyw termoplastycznych zostały również opracowane liczne zgłoszone patentowe. Według opisu patentowego WO 2015039237 A1 mieszanki koloryzujące na bazie biowęgla, stanowić mogą alternatywny w stosunku do sadzy technicznej typ środka barwiącego elementy polimerowe na czarno. Opis zamieszczony  
120 w patencie US2018/0066087A1 omawia możliwość zastosowania układów

kompozytowych zawierających modyfikator udarności oraz biowęgiel dla polipropylenu. Z kolei przedmiotem wynalazku opisywanego przez zgłoszenie o numerze US2018/0022921A1 jest zastosowanie biowęgla jako kompozytowego wzmocnienia w układach polimerowych zawierający różne odmiany poliamidu 125 PA, takie jak PA6 oraz PA11, oraz materiały w postaci blend poliamidu z PLA, PP oraz gumą naturalną. Żaden z tych opisów patentowych nie dotyczy jednak materiałów na bazie polioksymetylenu POM.

Istotę wynalazku stanowi kompozyt na bazie polioksymetylenu, który zawiera od 1% do 50% wagowych napełniacza naturalnego w postaci biowęgla, 130 wytworzonego w trakcie procesu pirolizy biomasy, w szczególności w postaci odpadów przemysłu drzewnego oraz rolno-spożywczego, w tym zrębków i wiórów drzewnych, łodyg, łusek i plew zbożowych lub innych materiałów powstałych na różnych etapach przetwórstwa biomasy.

Wyjątkowo korzystnym jest gdy kompozyt zawiera od 10% do 40% 135 wagowych napełniacza włóknistego w postaci włókien szklanych, węglowych, bazaltowych, lub innego typu wzmocnienia w postaci włókien o długości od 0,01mm do 30mm, lub napełniacza mineralnego w postaci talku, kredy lub innego typu cząstek w postaci sferycznej lub płytkowej, gdzie wielkość ziarna waha się w przedziale od 0,5 $\mu$ m do 200 $\mu$ m.

140 Korzystnie osnowę polimerowa stanowi polioksymetylen w postaci homopolimery lub kopolimeru, bądź mieszanina na bazie polioksymetylenu zawierająca innego typu polimery termoplastyczne lub elastomery.

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania kompozytu na bazie polioksymetylenu. W sposobie tym w pierwszej kolejności przygotowuje się 145 napełniacz naturalny polimerowy w postaci biowęgla. Biomase, w szczególności w postaci odpadów przemysłu drzewnego oraz rolno-spożywczego, w tym zrębków i wiórów drzewnych, łodyg, łusek i plew zbożowych lub innych materiałów powstałych na różnych etapach przetwórstwa biomasy, poddaje się procesowi pirolizy w temperaturze od 300°C do 1200°C, przy ograniczonym 150 dostępie tlenu lub atmosferze ochronnej azotu lub argonu. Tak otrzymany

napelniaz naturalny w ilosci 1% do 50% masowych laczy sie znanymi metodami – w tym metodami wtryskiwania, wytlaczanie, prasowania, walcowania lub innymi dostepnymi w przetworstwie polimerow termoplastycznych technikami wytwarzania z osnowa polimerowa stanowiacą polioksymetylen w postaci  
155 homopolimeru lub kopolimeru, bądż mieszaniną na bazie polioksymetylenu zawierająca innego typu polimery termoplastyczne lub elastomery.

Korzystnie do napelniacza naturalnego przed polaczeniem z osnowa na bazie polioksymetylenu dodaje sie od 10% do 40% wagowych napelniacza włóknistego w postaci włókien szklanych, węglowych, bazaltowych, lub innego  
160 typu wzmacnienia w postaci włókien o dlugosci od 0,01mm do 30mm lub napelniacza mineralnego w postaci talku, kredy lub innego typu czastek w postaci sferycznej lub plytkowej, gdzie wielkosc ziarna wacha sie w przedziale od 0,5µm do 200µm.

Zaproponowany w niniejszym opisie kompozyt na bazie polioksymetylenu i karbonizowanej biomasy stanowi przyklad tworzywa technicznego  
165 o podwyzszonych wlasciwościach mechanicznych i termomechanicznych, wysokiej odpornosci chemicznej, oraz duzej stabilnosci wymiarowej. Material ten dodatkowo wykazuje sie bardzo wysoka odpornoscia na warunki srodowiskowe, w tym odpornosc na dzialanie wody, co stanowi znaczącą zaletę w stosunku do  
170 innych polimerowych materialow technicznych, takich jak np.: poliamid, poliwęglan, poliestry. Zastosowanie tego materialu moze obejmowac obciężone elementy konstrukcyjne, w tym elementy maszyn oraz urzadzen elektro-technicznych, detale precyzyjne wymagajace wysokiej dokladnosci wymiarowej i odpornosci temperaturowej.

175 Kompozyt oraz sposob jego otrzymania przedstawiono w ponizszych przykladach realizacji.

Lista wlasciwości mechanicznych polioksymetylenu zastosowanego do badan zostala zamieszczona w tabeli 1. Stanowia one punkt odniesienia dla prezentowanych w przykladach materialow modyfikowanych przy pomocy  
180 biowęgla otrzymanego z zasobow odnawialnych, w opisywanym przypadku

odpadów przemysłu spożywczego i leśnego. Napelniaz naturalny w postaci biowęgla wytworzono poddając biomase w postaci odpadów przemysłu drzewnego oraz rolno-spozywczego - zrebków i wiorow drzewnych, lodyg, lusek i plew zbozowych procesowi pirolizy w temperaturze okolo 500°C przy  
185 ograniczonym dostepie tlenu, w wariacie w atmosferze ochronnej azotu lub argonu. Jakkolwiek proces mozna prowadzic w granicy temperatur 300°C do 1200°C. Istotne jest by czas procesu pirolizy zapewnil konwercje (karbonizacje) biomasy do odpowiedniego, wysokiego poziomu pierwiastka wegla, powyzej 70% co pozwoli uzyskac optymalne wlasciwosci napelniacza. Przykladowo w  
190 procesie prowadzonym w temperaturze 650°C, zawartosc pierwiastka wegla w produkcie koncowym przekracza 70 %, co wymaga prowadzenia tego zabiegu przez okolo 15 minut, przy ograniczonym dostepie tlenu. Warto zaznaczyc, ze biowegiel moze stanowic produkt uboczny procesu szybkiej pirolizy, gdzie glownym celem prowadzenia procesu jest wytworzenie oleju z biomasy. W tym  
195 przypadku udzial masowy biowegla stanowi okolo 12% calosci procesu, natomiast oleju az 75%. Korzysci wynikajace z obróbki biomasy w trackie szybkiej pirolizy wynikaja z ciaglego charakteru procesu, ktory prowadzony jest w instalacjach przemyslowych (reaktorach biomasy), w przypadku tego typu procesow przemyslowych etapu pirolizy trwa jedynie kilka sekund. W klasycznej  
200 technice wolnej pirolizy, czas ten to minimum kilka minut, natomiast udzial biowegla w produktach procesu wzrasta do 35%. W obu przypadkach zawartosc wegla pierwiastkowego siega minimum 70%, jednak biorac pod uwage wszystkie aspekty ekonomiczne, istotny jest odpowiedni dobór metody pirolizy, tak by przynosiła ona najwieksze korzyści.

205

**Tabela 1.**

Właściwości polioksymetylenu, stosowanego jako osnowa polimerowa

Wytrzymałość doraźna przy rozciąganiu	Moduł sprężystości przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu	Wytrzymałość przy zginaniu	Moduł sprężystości przy zginaniu
MPa	MPa	%	MPa	MPa
58	2080	21	70	1910

210           Poniżej prezentowane przykłady przedstawiają kompozyty na bazie polioksymetylenu według wynalazku, kompozyty modyfikowane są przy użyciu biowęgla, w wybranych przykładach biowęgiel został zastosowany w celu hybrydyzacji klasycznych odmian kompozytów w celu poprawy ich właściwości lub ceny wytworzenia.

215

## Przykład 1

Bezbarwny granulat polioksymetylenu (POM) oraz biowęgiel (BioC) powstały w wyniku procesu pirolizy łusek zbożowych, zostają wymieszane w mieszalniku mechanicznym w stosunku wagowym 80% POM do 20% BioC.

220   Otrzymana mieszanina zostaje następnie poddana procesowi mieszania w stanie stopionym na wylączarce dwuślimakowej. Otrzymany granulat kompozytowy poddany jest następnie kształtowaniu metodą wtryskiwania tak by uzyskać produkt końcowy. Maksymalna temperatura cylindra wylączarki wynosi 210°C, natomiast temperatura procesu wtryskiwania została nastawiona na 220°C, przy  
225   ciśnieniu wtryskiwania 1250 bar. Otrzymany w ten sposób kompozyt polimerowy charakteryzuje się następującymi właściwościami mechanicznymi (Tabela 2).

**Tabela 2.**

Właściwości polioksymetylenu modyfikowanego przy pomocy 20%

230 biowęgla

Wytrzymałość doraźna przy rozciąganiu	Moduł sprężystości przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu	Wytrzymałość przy zginaniu	Moduł sprężystości, przy zginaniu
MPa	MPa	%	MPa	MPa
46	3660	3	98	2800

Przykład 2

235 Bezbarwny granulak polioksymetylenu (POM), włókna szklane (GF) oraz biowęgiel (BioC), zostają wymieszane w mieszalniku mechanicznym w stosunku wagowym 80% POM, 10% GF oraz 10% BioC. Otrzymana mieszanina zostaje następnie poddana procesowi mieszania w stanie stopionym na wylączarce dwuślimakowej. Otrzymany granulak kompozytowy poddany jest następnie

240 kształtowaniu metodą wtryskiwania tak by uzyskać produkt końcowy. Maksymalna temperatura cylindra wylączarki wynosi 210°C, natomiast temperatura procesu wtryskiwania została nastawiona na 220°C, przy ciśnieniu wtryskiwania 1150 bar. Otrzymany w ten sposób kompozyt polimerowy charakteryzuje się następującymi właściwościami mechanicznymi (Tabela 3).

245

**Tabela 3.**

Właściwości polioksymetylenu modyfikowanego za pomocą mieszanego układu dwóch napelnaczy włókno szklane-biowęgiel (GF-BioC)

250

Wytrzymałość doraźna przy rozciąganiu	Moduł sprężystości przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu przy rozciąganiu	Wytrzymałość przy zginaniu	Moduł sprężystości przy zginaniu
MPa	MPa	%	MPa	MPa
62	4700	2,5	86	3900