

Biokompozyt w postaci laminatu i sposób wytwarzania biokompozytu w postaci laminatu

Przedmiotem wynalazku jest biokompozyt w postaci laminatu oraz
5 sposób wytwarzania biokompozytu w postaci laminatu. Biokompozyt polimerowy
cechuje się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi.

Polilaktyd (PLA) stanowi obecnie najbardziej popularny gatunek spośród
wielu polimerów biodegradowalnych, syntezuje się go z surowców powstałych na
bazie materiałów odnawialnych takich jak mączka kukurydziana. Polimer ten
10 zalicza się do grona poliestrów alifatycznych, dwie najpopularniejsze metody jego
syntezy to polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu oraz polikondensacja
kwasu mlekowego [Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for
poly(lactic acid). Progress in Polymer Science (Oxford) 2008;33:820–52.
doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.]

15 Ze względu na swoje właściwości materiałowe oraz zbliżony do
politereftalanu etylenu (PET) sposób przetwarzania, polimer ten znajduje liczne
zastosowania w branży opakowaniowej. PLA jest często nazywany biopolimerem,
w pierwszej kolejności ze względu na swój biopochodny charakter, w drugiej zaś
ze względu na cechy biodegradowalne. Z tych względów polimer stanowi obiekt
20 dużego zainteresowania jako osnowa dla biokompozytów. Materiały tego typu
zyskują coraz większą popularność głównie, umożliwią bowiem zastąpienie
klasycznych kompozytów na bazie żywic chemoutwardzalnych i włókien
szklanych, poprzez materiały wzmocnione włóknami naturalnymi. Dotychczas
jednak najczęściej jednak osnowę dla biokompozytów stosowano klasyczne
25 polimery termoplastyczne takiej jak polietylen, polipropylen lub polichlorek
winyłu. W połączeniu z włóknami naturalnymi materiały te zyskują możliwość
przetwarzania takimi technikami jak wtryskiwanie lub wytłaczanie, jednak ich
biodegradacja jest nie możliwa. Zastosowanie PLA jako osnowy dla
biokompozytów zwiększa udział biopochodnych składników w materiale,
30 dodatkowo ze względu na proces biodegradacji możliwe jest wyeliminowanie
problemów związanych z zagospodarowaniem odpadów po okresie eksploatacji.

Jako jedną z wad PLA można uznać jego powolną degradację, często wymagającą stosowania przemysłowych systemów kompostujących. Cecha ta jest ściśle związana z temperaturą zeszklenia PLA. Wynosi ona około 55-60°C i dopiero
35 wyżej tego zakresu, mobilność łańcuchów polimerowych umożliwia skuteczny rozpad wiązań w polimerze. Jednym z rozwiązań tego problemu jest mieszanie PLA z innego typu polimerami biodegradowalnymi, z zasady stosowane są wtedy polimery o znacznie wyższej tendencji do rozkładu, również w warunkach standardowego kompostowania. Wśród stosowanych materiałów można
40 wymienić PCL [Takayama T, Todo M, Tsuji H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2011;4:255–60. doi:10.1016/j.jmbbm.2010.10.003.], PBS [Hassan E, Wei Y, Jiao H, Yu M. Dynamic Mechanical properties and Thermal stability of Poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 2013;6:85–94. doi:10.3993/jfbi03201308.], TPS [Lv S, Gu J, Cao J, Tan H, Zhang Y. Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends. *International Journal of Biological Macromolecules* 2015;74:297–303. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.12.022.] oraz PBAT [Al-Itry R,
50 Lamnawar K, Maazouz A, Billon N, Combeaud C. Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends at rubbery state. *European Polymer Journal* 2015;68:288–301. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.001; Al-Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA,
55 PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability* 2012;97:1898–914. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.; Arruda LC, Magaton M, Bretas RES, Ueki MM. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing*
60 2015;43:27–37. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.02.005.]

Ten ostatni polimer został wybrany w pracach badawczo-rozwojowych nad wynalazkiem jako materiał do modyfikacji omawianych materiałów. Oprócz wyższej od PLA tendencji do degradacji posiada on również właściwości zbliżone do elastomerów termoplastycznych, czyli wysokie wydłużenie oraz udarność.

65 Cechy te są kluczowe w celu uzyskania dobrych właściwości mechanicznych przez mieszaninę polimerową, w której PLA stanowić będzie sztywną osnowę, natomiast PBAT w postaci drobnodispersyjnej doprowadzi do zmian w mechanice pękania materiału i w konsekwencji pozwoli zwiększyć wydłużenie oraz udarność.

70 Jednym z głównych ograniczeń w zastosowaniu PLA jego blendów oraz kompozytów jest ograniczona stabilność termiczna oraz tendencja do degradacji hydrolitycznej powodowane zbyt wysoką temperaturą procesu przetwórczego lub obecnością wilgoci w trakcie przetwarzania. Spośród wielu metod ograniczenia tego zjawiska, aktualnie popularność zyskuje metoda reaktywnego wytlaczania z udziałem związków chemicznych zwiększających masę cząsteczkową PLA. Do 75 grona tych modyfikatorów można zaliczyć reaktywne nadtlenki [Ma P, Cai X, Zhang Y, Wang S, Dong W, Chen M, et al. In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polymer Degradation and Stability* 2014;102:145–51. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.025.] liczne odmiany izocyjanianów [Pan H, Li Z, Yang J, Li X, Ai X, Hao Y, et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate- co -butylene terephthalate) blends. *RSC Advances* 2018;8:4610–23. doi:10.1039/C7RA10745E.], lub modyfikatory na bazie grup epoksydowych [Al- 85 Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability* 2012;97:1898–914. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.].

Skuteczność tych ostatnich została potwierdzona wielokrotnie dla wielu 90 odmian poliestrów w tym również PLA. Zaletą tego typu modyfikatorów jest

możliwość zwiększenia masy cząsteczkowej polimeru, co odbywa się poprzez przyłączenie grup końcowych degradującego polimeru do łańcucha reaktywnego oligomeru. Pierwotne przeznaczenie reaktywnych kompatybilizatorów, czyli zastosowanie jako środek poprawiający przetwórstwo PET zwłaszcza jego odmian poddanych recyklingowi, zostało rozszerzone o inne poliestry termoplastyczne takie jak PBT, PTT i PLA. W przypadku PLA proces reaktywnego wytłaczania umożliwia również prowadzenie procesów przetwórczych w wysokich temperaturach lub obecności wilgoci [Yuryev Y, Mohanty AK, Misra M. A New Approach to Supertough Poly(lactic acid): A High Temperature Reactive Blending. *Macromolecular Materials and Engineering* 2016;301:1443–53. doi:10.1002/mame.201600242; Yuryev Y, Mohanty AK, Misra M. Novel super-toughened bio-based blend from polycarbonate and poly(lactic acid) for durable applications. *RSC Advances* 2016;6:105094–104. doi:10.1039/C6RA21208E.]

Spośród dotychczas odnotowywanych doniesień literaturowych mieszanina PLA/PBAT rzadko była brana pod uwagę jako osnowa dla kompozytów, częściej jako materiał właściwy przeznaczony dalszego przetwórstwa. Najczęściej blendy tego typu przeznaczone są do produkcji folii opakowaniowej, co potwierdzają liczne artykuły naukowe [Hamad K, Kaseem M, Ayyoob M, Joo J, Deri F. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science* 2018;85:83–127. doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001.] w nielicznych przypadkach zastosowanie PBAT jako dodatku do PLA skutkuje poprawą udarności wyrobów uzyskiwanych techniką wtryskiwania [Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2008;33:820–52. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2008;33:820–52. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.Lim

LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2008;33:820–52. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.].

Dotychczasowe doniesienia obejmujące zastosowanie mieszanin
 125 PLA/PBAT jako osnowy kompozytowej dotyczyły tylko obszaru technologii
 wtryskiwania, gdzie materiał ten był stosowany w połączeniu z włóknami
 kenaf [Sis ALM, Ibrahim NA, Yunus WMZW. Effect of
 (3-aminopropyl)trimethoxysilane on mechanical properties of PLA/PBAT blend
 reinforced kenaf fiber. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 2013;22:101–8.
 130 doi:10.1007/s13726-012-0108-0.], ramie [Yu T, Li Y. Influence of poly(butylenes
 adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based
 on ramie/poly(lactic acid). *Composites Part A: Applied Science and
 Manufacturing* 2014;58:24–9. doi:10.1016/j.compositesa.2013.11.013.],
 jedwabiem [Nakayama D, Wu F, Mohanty AK, Hirai S, Misra M. Biodegradable
 135 Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder:
 Compatibilization and Performance Evaluation. *ACS Omega* 2018;3:12412–21.
 doi:10.1021/acsomega.8b00823.] lub nawet nanorurkami węglowymi Ko SW,
 Hong MK, Park BJ, Gupta RK, Choi HJ, Bhattacharya SN. Morphological and
 rheological characterization of multi-walled carbon nanotube/PLA/PBAT blend
 140 nanocomposites. *Polymer Bulletin* 2009;63:125–34. doi:10.1007/s00289-009-
 0072-9.].

W stanie techniki nie odnotowano przypadków zastosowania mieszanin
 PLA/PBAT jako osnowy kompozytowej do wytwarzania laminatów
 wzmocnionych włóknami długimi, co stanowi przedmiot omawianego zgłoszenia
 145 patentowego.

Przedmiot wynalazku w postaci laminatu na osnowie modyfikowanej
 odmiany mieszaniny PLA/PBAT oraz sposób jego wytwarzania, stanowi nowe
 rozwiązanie technologiczne, którego główne zalety polegają na poprawie
 właściwości mechanicznych osnowy polimerowej oraz jej stabilności procesowej,
 150 w wyniku czego znacznej poprawie ulegają właściwości mechaniczne laminatów.

Biokompozyt polimerowy cechuje się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi. Głównym celem zastosowania układu PLA/PBAT jest poprawa cech mechanicznych osnowy na bazie PLA, w szczególności wydłużenia oraz wytrzymałości udarowej. Cechy te w przypadku niemodyfikowanego PLA stanowią największy mankament tego polimeru, dlatego w przypadku wytwarzania laminatów bazujących na tym polimerze poprawa tych właściwości dla materiału osnowy przyczynia się również do polepszenia cech mechanicznych kompozytu.

Istotą wynalazku jest biokompozyt w postaci laminatu z osnową polimerową i wzmocnieniem włóknistym, w którym osnowa polimerowa zawiera mieszaninę polilaktydu (PLA) oraz poli(adypinian butylenu-co-tereftalan butylenu) (PBAT), przy czym zawartość fazy PBAT wynosi od 5 do 60% wagowych w stosunku do PLA.

Wyjątkowo korzystnie osnowa polimerowa może zawierać reaktywne nadtlenciki, izocyjaniiny, oligomery funkcjonalizowane grupami epoksydowymi lub innego typu środki reaktywne powodujące wzrost masy cząsteczkowej polimerów osnowy. Nadto osnowa polimerowa może zawierać także inne polimery w formie blendów, napelniaczy i nanonapelniaczy polimerowych oraz innych aktywnych środków chemicznych.

Korzystnie wzmocnienie włókniste stanowi tkanina, mata lub włókna ciągłe w postaci nawoju wykonane z włókien lnianych, konopnych, bawełnianych, jutowych, kenaf, lub innej odmiany włókien naturalnych mogących stanowić efektywne wzmocnienie kompozytowe.

Istotą wynalazku jest także sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego z osnową polimerową i wzmocnieniem włóknistym. W sposobie tym osnowę kompozytową w postaci mieszaniny PLA/PBAT, wytworzoną metodą wytłaczania w temperaturze procesu od 150 do 270°C, przy zawartości fazy PBAT od 5 do 60% wagowych w stosunku do PLA, łączy się ze wzmocnieniem włóknistym techniką prasowania na gorąco, współwytłaczania lub kalandrowania.

Korzystnie do mieszaniny PLA/PBAT w trakcie procesu mieszania w stanie stopionym dodaje się środki pomocnicze w postaci reaktywnych dodatków zwiększających masę cząsteczkową polimerów osnowy i powodujących kompatybilizację faz mieszaniny, w szczególności nadtlutki, izocyjaniany, 185 oligomery funkcjonalizowane grupami epoksydowymi lub innego typu środki reaktywne powodujące wzrost masy cząsteczkowej polimerów osnowy.

Wariantowo przewiduje się również, że mieszanina PLA/PBAT może być modyfikowana się dodatek innych polimerów w formie blendów, napełniaczy i nanonapełniaczy polimerowych oraz innych aktywnych środków chemicznych. 190 Modyfikację ma na celu poprawy wybranych właściwości osnowy kompozytowej w tym właściwości mechanicznych i termomechanicznych, przewodności cieplnej i elektrycznej.

Biokompozyt w postaci laminatu z osnową polimerową i wzmocnieniem włóknistym według wynalazku przedstawiono na następujących przykładach.

195 Lista właściwości mechanicznych polilaktydu zastosowanego do badań została zamieszczona w tabeli 1, zestawienie wyników obejmuje również kompozyt PLA+len stanowiący odnośnik dla laminatów PLA/PBAT+len, które stanowią przedmiot omawianego wynalazku. Technika otrzymywania kompozytu referencyjnego PLA+len jest identyczna w stosunku do przykładów kompozytów 200 prezentowanych w przykładzie 1 i 2.

Tabela 1.
Właściwości czystego niemodyfikowanego PLA
oraz laminatu PLA/tkanina lniana

	Wytrzymałość doraźna, przy rozciąganiu	Moduł sprężystości, przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu	Wytrzymałość, przy zginaniu	Moduł sprężystości, przy zginaniu
	MPa	MPa	%	MPa	MPa
PLA	62	2850	3	83	3500
kompozyt PLA+len	48	5400	2,3	??	??

Przykład 1

Niemodyfikowany granulaty PLA oraz granulaty PBAT zostają wymieszane na wylączarce dwuślimakowej w temperaturze 180°C, przy czym zakres 210 temperaturowy procesu wylączania może się zawierać w granicach od 150 do 280°C, w zależności od zastosowanego typu granulatu oraz ewentualnych dodatków poprawiających stabilność termiczną materiałów polimerowych. Stosunek wagowy PLA do PBAT wynosi 90%/10%. Tak otrzymana mieszanina zostaje w następnym kroku uformowana metodą wylączania do postaci folii o 215 grubości 100 µm, przy czym zakres ten może wynosić 25-500 µm. Proponowaną metodą wytwarzania folii jest metoda wylączania z rozdmuchem lub metoda wylączania folii wylewanej. W wybranych przypadkach dopuszcza się jednak zastosowanie innych metod kształtowania jak prasowanie, walcowanie lub otrzymywanie folii metodą rozpuszczalnikową. Tak przygotowany materiał 220 zostaje w kolejnym kroku połączony z kompozytowym wzmocnieniem w formie tkaniny lnianej o gramaturze 150 g/cm³. Udział wagowy tkaniny lnianej w kompozycie dla podanego przykładu wynosi 40%, jednak dopuszcza się zastosowanie wzmocnienia w ilości od 10 do 80% wagowych, dopuszczalna jest również inna forma włóknistego wzmocnienia jak mata lub włókna ciągłe w 225 postaci nawoju. W celu przygotowania laminatu stół prasy hydraulicznej zostaje rozgrzany do temperatury 180°C. Pomiędzy rozgrzаныmi płytami prasy umieszczone zostają naprzemiennie warstwy tkaniny lnianej oraz folii polimerowej, w referencyjnym przykładzie realizacji 5 warstwy tkaniny i 4 warstwy folii. Po etapie wstępnego rozgrzania do temperatury prasy, przy 230 ciśnieniu docisku 10 bar i czasie 3 minut, laminat jest następnie prasowany z siłą docisku 50 bar w czasie 10 minut. Po tym okresie następuje etap chłodzenia, gdzie laminat jest chłodzony do temperatury otoczenia. W omawianym przykładzie odbywało się to przy pomocy obiegu wodnego, czas chłodzenia do temperatury 20°C wynosił 15 minut.

235 W tabeli 2 przedstawiono porównanie właściwości mechanicznych laminatu modyfikowanego przy pomocy 10% dodatku PBAT.

Tabela 2.
Właściwości mechaniczne laminatu PLA/PBAT(90/10)+len

	Wytrzymałość doraźna, przy rozciąganiu	Moduł sprężystości, przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu	Wytrzymałość, przy zginaniu	Moduł sprężystości, przy zginaniu
	MPa	MPa	%	MPa	MPa
PLA/PBAT (90/10) +len 40%	72	6900	2,5	120	7100

240

Przykład 2

Niemodyfikowany granulaty PLA oraz granulaty PBAT zostały wymieszane na wylączarce dwuślimakowej w temperaturze 180°C, przy czym zakres 245 temperaturowy procesu wylączania może się zawierać w granicach od 150 do 280°C, w zależności od zastosowanego typu granulatu oraz ewentualnych dodatków poprawiających stabilność termiczną materiałów polimerowych. Stosunek wagowy PLA do PBAT wynosi 70%/30%. Tak otrzymana mieszanina zostaje w następnym kroku uformowana metodą wylączania do postaci folii o 250 grubości 100 µm, przy czym zakres ten może wynosić 25-500 µm. Proponowaną metodą wytwarzania folii jest metoda wylączania z rozdmuchem lub metoda wylączania folii wylewanej. W wybranych przypadkach dopuszcza się jednak zastosowanie innych metod kształtowania jak prasowanie, walcowanie lub otrzymywanie folii metodą rozpuszczalnikową. Tak przygotowany materiał 255 zostaje w kolejnym kroku połączony z kompozytowym wzmocnieniem w formie tkaniny lnianej o gramaturze 150 g/cm³. Udział wagowy tkaniny lnianej w kompozycie dla podanego przykładu wynosi 40%, jednak dopuszcza się zastosowanie wzmocnienia w ilości od 10 do 80% wagowych, dopuszczalna jest również inna forma włóknistego wzmocnienia jak mata lub włókna ciągłe w 260 postaci nawoju. W celu przygotowania laminatu stół pracy hydraulicznej zostaje rozgrzany do temperatury 180°C. Pomiędzy rozgrzanymi płytami prasy umieszczone zostają naprzemiennie warstwy tkaniny lnianej oraz folii

polimerowej, w tym przykładzie 5 warstwy tkaniny i 4 warstwy folii. Po etapie wstępnego rozgrzania do temperatury prasy, przy ciśnieniu docisku 10 bar i czasie 265 3 minut, laminat jest następnie prasowany z siłą docisku 50 bar w czasie 10 minut. Po tym okresie następuje etap chłodzenia, gdzie laminat jest chłodzony do temperatury otoczenia, w omawianym przykładzie odbywało się to przy pomocy obiegu wodnego, czas chłodzenia do temperatury 20°C wynosił 15 minut.

W tabeli 3 przedstawiono porównanie właściwości mechanicznych laminatu 270 modyfikowanego przy pomocy 30% dodatku PBAT.

Tabela 3.
Właściwości laminatu typu PLA-PBAT(70/30)+tkanina lniana

	Wytrzymałość doraźna, przy rozciąganiu	Moduł sprężystości, przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu	Wytrzymałość, przy zginaniu	Moduł sprężystości, przy zginaniu
	MPa	MPa	%	MPa	MPa
Kompozyt PLA/PBAT (70/30) +len 40%	66	6500	2,7	88	6800

275

Przykład 3

Niemodyfikowany granulaty PLA, oraz granulaty w postaci blendu polimerowego (TPS) na bazie skrobi termoplastycznej, polilaktydu i poliestrów alifatycznych, zostały wymieszane na wyciarkarce dwuślimakowej w 280 temperaturze 170°C, dodatkowo w trakcie procesu wytłaczania do kompozycji dodany został modyfikator reaktywny w postaci multifunkcyjnego epoksydowego wydłużacza łańcuchów. Kompatybilizatorem w procesie mieszania mogą być również innego typu dodatki reaktywne, takie jak nadtlarki, izocyjaniany lub 285 związki funkcjonalizowane innego typu grupami reaktywnymi, których celem jest spowodowanie lepszej kompatybilizacji głównych składników mieszaniny polimerowej. W omawianym przypadku stosunek wagowy PLA do TPS wynosi 70%/30%. Tak otrzymana mieszanina zostaje w następnym kroku uformowana

290 metodą prasowania do postaci folii o grubości 200 μm , przy czym zakres ten może wynosić 25-500 μm . Sugerowaną metodę przetwórstwa stanowi technika wytłaczania z rozdmuchem lub metoda folii wylewanej, jednak dopuszczalne są inne techniki umożliwiające wytworzenie płaskiej płyty lub folii o zakresie grubości od 25 do 1000 μm . Dalsze przetwórstwo realizowane było zgodnie z opisem zamieszczonym w Przykładzie 2, gdzie zbrojenie laminatu stanowiła 295 tkanina lniana, a jej udział wagowy w strukturze laminatu wynosił 40%. W tabeli 4 przedstawiono porównanie właściwości mechanicznych laminatu modyfikowanego przy pomocy 30% dodatku TPS.

300

Tabela 4.
Właściwości laminatu PLA/TPS(70/30)+tkanina lniana

	Wytrzymałość doraźna, przy rozciąganiu	Moduł sprężystości, przy rozciąganiu	Wydłużenie przy zerwaniu, przy rozciąganiu	Wytrzymałość, przy zginaniu	Moduł sprężystości, przy zginaniu
	MPa	MPa	%	MPa	MPa
Kompozyt PLA/TPS (70/30) +len 40%	58	5400	4,5	65	5600