

Sposób wytwarzania hybrydowej membrany do zastosowań w ogrodnictwie i rolnictwie, włókninową metodą pneumatyczną

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hybrydowej membrany do zastosowań w ogrodnictwie i rolnictwie, włókninową technologią pneumatyczną.

W celu uniezależnienia upraw owoców i warzyw od warunków pogodowych oraz poprawienia jakości wyrobów, rolnicy korzystają z folii, agrowłóknin i osłon szklarniowych. Z uwagi na rosnącą ekoświadomość, tradycyjne polimery stosowane do tych celów, powoli są wypierane przez produkty ochrony roślin wykonane z materiałów biodegradowalnych lub kompostowalnych. Uwagę zwracają liczne publikacje dotyczące rozwiązań ekologicznych, nie tylko z surowców naturalnych, jak celuloza, skrobia, chitozan, alginiany, ale także z biotworzyw czyli polimerów syntetycznych pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, takich jak polilaktyd (PLA), polihydroksyalkanian (PHA) czy polibursztynian butylenu (PBS) oraz ich mieszanek (czasopisma: *Polimery*, 64 (7-8), 2020, 480-486, *International Journal of Molecular Sciences*, 10, 2009, 3722-3742).

Badania i wdrożone technologie wykorzystujące polibursztynian butylenu przez lata opierały się na polimerze o nazwie handlowej Bionolle, który pozyskiwany był ze źródeł konwencjonalnych - z ropy naftowej (czasopismo *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1998, 209-214, opis patentowy JP H5-70572). Jego zaletą była zdolność do kompostowania i biodegradacji, ale producent tego tworzywa zaprzestał jego produkcji.

Obecnie na rynku pojawił się nowy typ tworzywa na bazie polimeru PBS, bioPBS czyli biopochodny polibursztynianu butylenu produkcji Mithsubishi (opis zgłoszenia patentowego WO2010034711A1).

Z opisu zgłoszenia patentowego CN108265394A znana jest metoda pneumatyczna (ang. melt-blown) wytwarzania biodegradowalnych włóknin z polibursztynianu butylenu. Pierwszym etapem tej metody jest suszenie granulatu polimerowego w temperaturze 60°C przez 24 godziny, co zapewnia zawartość wody w granulacie na poziomie 0,2%. Temperatuty procesu są następujące: w strefie podawania granulatu 120 - 150°C, w strefie topnienia i uplastyczniania 140 - 220°C, na głowicy 150 - 240°C,

temperatura powietrza 200 - 280°C, prędkość obrotów ślimaka to 10 -70 obr./min przy ciśnieniu 0,15 - 0,4 MPa. Pojedyncze włókna odbierane są na odbieralnik ustawiony w odległości 40-120 cm. Zmiany parametrów technologicznych w wymienionych zakresach mają wpływ na grubość włókien oraz porowatość otrzymanej włókniny.

- 5 Z opisu zgłoszenia patentowego CN101775705A jest znana metoda pneumatycznej wytwarzania biodegradowalnej włókniny z kopolimeru polibursztynianu butylenu i tereftalanu (PBST). Rozwiązanie to charakteryzują różne warunki prowadzenia procesu - temperatury w poszczególnych obszarach wynoszą kolejno: 170 - 190°C, 230-270°C, 260 - 290°C, 265 - 290°C, 265 - 290°C, temperatura powietrza 260-290°C. Wyso-
- 10 kie ciśnienie 0,1-0,35 MPa wydłuża włókna odbierane na odbieralniku oddalonym o 200-400 mm.

- W opisie patentowym PL 221076 ujawniono modyfikowaną biodegradowalną agrowłókninę, którą stanowi włóknina z polimeru biodegradowalnego, jak poliester alifatyczny, polikwas L-mlekowy czy kopolimer alifatyczno-aromatyczny, pokryta jedno-
- 15 lub dwustronnie mleczanem chitozanu o naniesieniu nie mniejszym niż 0,5% wagowego, korzystnie 1,0% - 3,0% wagowych, masie powierzchniowej 20 - 200 g/m², korzystnie 25 -100 g/m² i wytrzymałości mierzonej siłami zrywającymi wzdłużna/poprzeczna nie mniejszymi niż 5 N/4 N – 31,3 N/23 N, korzystnie od 9 N/8 N do 40 N/30 N.

- 20 Znana jest także, z opisu zgłoszenia patentowego P.436214, wielowarstwowa folia biodegradowalna zawierająca co najmniej cztery warstwy, z czego co najmniej jedna z nich jest funkcjonalna. Warstwy niefunkcjonalne są z PLA, PHA, polihydroksymaślan (PHB) lub PBS, natomiast warstwy funkcjonalne charakteryzują się dodatkiem organicznym (lignina, ligninosulfonian lub nawóz, obornik, biowęgiel) lub nieorganicznym
- 25 (kreda, dolomit, mika, mączka bazaltowa lub węgiel wapnia) w ilości wagowej 0,2-70%. Grubość takiej folii jest równa 0,01 - 0,5 mm.

- Sposób wytwarzania hybrydowej membrany do zastosowań w ogrodnictwie i rolnictwie, z tworzywa na bazie polibursztynianu butylenu (PBS), włókninową metodą pneumatyczną z wykorzystaniem wytłaczarki jedno- lub dwuślimakowej, polegający na
- 30 suszeniu granulatu polimeru, następnie wprowadzeniu wysuszonego granulatu

polimerowego do wyciązarki, w której poddaje się go topieniu i uplastycznianiu, a następnie wyciązaniu z rozdmuchem z głowicy wyciązarki, w postaci włókien, które odprowadza się na odbieralnik usytuowany w określonej odległości od głowicy wyciązarki, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że jako tworzywo, z którego wytwarza się membranę stosuje się biopochodny polibursztynianu butylenu (bioPBS) lub jego mieszaninę z polilaktydem dodanym w ilości 5 - 90%, korzystnie 25% wagowych. Granulat polimerowy suszy się w temperaturze nie przekraczającej 130°C, korzystnie 80°C, w czasie do 7 godzin, korzystnie w czasie 5 godzin, poddaje topieniu i uplastycznieniu w kolejnych strefach wyciązarki o temperaturach: 140 - 170°C, 140 - 190°C, 140 - 200°C, 170 - 230°C, 170 - 230°C, 170 - 250°C i wyciącza z prędkością 10 - 80 obrotów/minutę, korzystnie 20 obrotów/minutę, po czym rozdmuchuje się w postaci włókien powietrzem o temperaturze 190 - 260°C, korzystnie 240°C, przepływającym z natężeniem 30 - 60 Nm³/godzinę, korzystnie 45 Nm³/godzinę, z głowicy wyciązarki o temperaturze 190 - 250°C, korzystnie 220°C i odbiera na bęben lub transporter usytuowany w odległości 10 - 50 cm, korzystnie 20 cm, od głowicy wyciązarki.

Materiał wytworzony sposobem według wynalazku charakteryzuje się masą powierzchniową w zakresie 20 - 200 g/m² i grubością 0,20 - 0,80 mm w zależności od parametrów technologicznych, a także dwustrukturalną budową powierzchni, którego powierzchnia z jednej strony jest rozwinięta i typowa dla włókien (średnia chropowatość 7 - 20 μm), a z drugiej strony gładka jak folia (średnia chropowatość 0,5 - 2,0). Właściwości fizyczne, takie jak przepuszczalność powietrza czy paroprzepuszczalność zależą od parametrów technologicznych i są zróżnicowane, zwłaszcza odległością odbiornika od głowicy formującej. Membrana hybrydowa, będąca włóknino-folią, otrzymana sposobem według wynalazku, może znaleźć zastosowanie do ściółkowania roślin, czy też jako materiał na porowate doniczki do rozsad.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym Fig. 1 - 5 przedstawiają zdjęcia morfologii powierzchni membran otrzymanych w przykładach 1 - 5, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (zdjęcia SEM); lewa strona każdego zdjęcia przedstawia morfologię gładkiej powierzchni

membrany (typowej dla folii), zaś prawa strona morfologię chropowatej powierzchni membrany (typowej dla włókniny).

Przykład 1.

Hybrydową membranę wytworzono z granulatu biopochodnego polibursztynianu butylenu (bioPBS) wysuszonego w temperaturze 80°C w czasie 5 godzin na wyłaczarce dwuślimakowej typ EH-16D firmy Zamak Mercator stosując parametry podane w poniższej tabelicy 1.

Tabela 1.

Temperatura stref wyłaczarki (°C)							Temperatura		Natężenie przepływu powietrza (Nm ³ /h)	Prędkość wyłaczarki (obr/min)	Odległość odbiornika bębnowego (cm)
							głowy (°C)	powietrza (°C)			
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7					
140	140	140	160	160	200	220	220	240	45	20	30

Membrana otrzymana przy zastosowaniu parametrów podanych w tabelicy 1 charakteryzowała się parametrami technologicznymi podanymi w poniższej tabelicy 2.

Tabela 2.

	Strona gładka	Strona chropowata
Transmisja pary, MVTR (g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	1092,7	1278,6
Współczynnik tarcia (-)	0,320	0,224
Średnia chropowatość (μm)	1,378	9,280
Przepuszczalność powietrza (l/m ² ·s)	681	704
Masa powierzchniowa (g/m ²)	113,1	
Grubość d (mm)	0,51	

Przykład 2.

Hybrydową membranę wytworzono z granulatu bioPBS wysuszonego w temperaturze 90°C w czasie 4 godziny, na wylączarce takiej, jak w przykładzie 1, stosując parametry podane w poniższej tabelicy 3.

Tablica 3.

Temperatura stref wylączarki (°C)							Temperatura		Natężenie przepływu powietrza (Nm ³ /h)	Prędkość wylączarki (obr/min)	Odległość odbiornika bębnowego (cm)
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	głowicy (°C)	powietrza (°C)			
140	140	140	160	160	200	220	220	240	45	30	30

Membrana otrzymana przy zastosowaniu parametrów podanych w tabelicy 3 charakteryzowała się parametrami technologicznymi podanymi w poniższej tabelicy 4.

Tablica 4.

	Strona gładka	Strona chropowata
Transmisja pary, MVTR (g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	1029	1053,7
Współczynnik tarcia (-)	0,407	0,367
Średnia chropowatość (μm)	0,84	11,25
Przepuszczalność powietrza (l/m ² ·s)	1296	1509
Masa powierzchniowa (g/m ²)	127,3	
Grubość d (mm)	0,73	

Przykład 3.

Hybrydową membranę wytworzono z granulatu bioPBS wysuszonego w temperaturze 70°C w czasie 6 godzin, na wycłaczarce takiej, jak w przykładzie 1, stosując parametry podane w poniższej tabelicy 5.

Tablica 5.

Temperatura stref wycłaczarki (°C)							Temperatura		Natężenie przepływu powietrza (Nm ³ /h)	Prędkość wycłaczarki (obr/min)	Odległość odbiornika bębnowego (cm)
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	głowicy (°C)	powietrza (°C)			
140	140	160	160	180	200	220	220	200	45	20	30

Membrana otrzymana przy zastosowaniu parametrów podanych w tabelicy 5 charakteryzowała się parametrami technologicznymi podanymi w poniższej tabelicy 6.

Tablica 6.

	Strona gładka	Strona chropowata
Transmisja pary, MVTR (g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	1145	1396
Współczynnik tarcia (-)	0,330	0,234
Średnia chropowatość (μm)	2,41	11,34
Przepuszczalność powietrza (l/m ² ·s)	763,9	816,8
Masa powierzchniowa (g/m ²)	97,4	
Grubość d (mm)	0,31	

Przykład 4.

Hybrydową membranę wytworzono z granulatu bioPBS wysuszonego w temperaturze 80°C czasie 5 godzin, na wylączarce takiej, jak w przykładzie 1, stosując parametry podane w poniższej tabelicy 7.

Tabela 7.

Temperatura stref wylączarki (°C)							Temperatura		Natężenie przepływu powietrza (Nm ³ /h)	Prędkość wylączarki (obr/min)	Odległość odbiornika bębnowego (cm)
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	głowicy (°C)	powietrza (°C)			
140	140	160	160	180	200	220	220	200	45	30	30

Membrana otrzymana przy zastosowaniu parametrów podanych w tabelicy 7 charakteryzowała się parametrami technologicznymi podanymi w poniższej tabelicy 8.

Tabela 8.

	Strona gładka	Strona chropowata
Transmisja pary, MVTR (g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	1043,2	1090
Współczynnik tarcia (-)	0,363	0,294
Średnia chropowatość (μm)	1,26	16,26
Przepuszczalność powietrza (l/m ² ·s)	1203	1291
Masa powierzchniowa (g/m ²)	129,1	
Grubość d (mm)	0,57	

Przykład 5.

Hybrydową membranę wytworzono z granulatu mieszanki bioPBS z polilaktydu (PLA) zmieszanych w stosunku wagowym 75%:25%, wysuszonego w temperaturze 80°C

w czasie 5 godzin, na wyłaczarce takiej, jak w przykładzie 1, stosując parametry odane w poniższej tablicy 9.

Tablica 9.

Temperatura stref wyłaczarki (°C)							Temperatura		Natężenie przepływu powietrza (Nm ³ /h)	Prędkość wyłaczarki (obr/min)	Odległość odbiornika bębnowego (cm)
							głowicy (°C)	powietrza (°C)			
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7					
160	190	200	200	210	210	220	220	220	50	50	20

Membrana otrzymana przy zastosowaniu parametrów podanych w tablicy 9 charakteryzowała się parametrami technologicznymi podanymi w poniższej tablicy 10.

Tablica 10.

	Strona gładka	Strona chropowata
Transmisja pary, MVTR (g·m ⁻² ·24h ⁻¹)	1121	1184
Współczynnik tarcia (-)	0,389	0,244
Średnia chropowatość (μm)	1,95	15,28
Przepuszczalność powietrza (l/m ² ·s)	1025	1078
Masa powierzchniowa (g/m ²)	53,5	
Grubość d (mm)	0,53	