Sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej otrzymywanej w procesie wtryskiwania.

Informacje dotyczące przetwórstwa tworzyw porowanych w procesie wtryskiwania są przedstawione w książce Okamoto, K. T. Microcellular processing; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2003, strony 125-163, jak również w pracy R. Sikory pt. „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, strony 183-197. Właściwości wyrobu porowatego zależą przy tym głównie od rodzaju tworzywa i parametrów procesu wtryskiwania. Dodawany w procesie technologicznym środek porujący w postaci gazu, cieczy lub ciała stałego, może być dozowany do układu uplastyczniającego wytłaczarki lub wtryskarki, przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń.

Otrzymywanie materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego, związane jest z podawaniem do masy tworzywa środka porującego chemicznie w postaci granulatu, mikrosfer lub proszku który w odpowiednich warunkach procesu przetwórstwa powoduje powstanie wyrobu o strukturze porowatej. Środki porujące charakteryzujące się endotermicznym charakterem rozkładu podczas rozkładu chemicznego blokują wydzielanie dodatkowego ciepła, czego efektem jest powstanie charakterystycznej koherentnej struktury porowatej. Otrzymana struktura jest jednolita, uporządkowana o kulistym kształcie wytworzonych porów.

W amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US2015004394A zaprezentowano kompozycję i sposób jej otrzymywania na bazie polipropylenu i kopolimerów etylen-propylen, które są przetwarzane metodą wtryskiwania. Jest to technologia ekspansywna, technologia MuCell, w której wykorzystuje się gazy atmosferycznie do wytwarzania mikrokomórkowych pianek o zamkniętych porach. Rozpuszczanie gazu porującego w polimerze następuje poprzez wtryskiwanie płynu nadkrytycznego zawierającego gazu - N_2 lub CO_2. Płyn

nadkrytyczny jest wtryskiwany bezpośrednio do cylindra uplastyczniającego wtryskarki gdzie miesza się z polimerem.

Znany jest z chińskiego zgłoszenia patentowego nr CN111057355A porowaty materiał kompozytowy na bazie polilaktydu - PLA i sposób jego wytwarzania. Materiał kompozytowy jest wytwarzany z porowatej celulozy, PLA, politereftalanu adypinianu butylenu - PBAT i przeciwutleniacza. Całkowicie degradowalny materiał kompozytowy jest wytwarzany przez mieszanie i granulowanie porowatej celulozy utworzonej przez przetwarzanie włókien roślinnych roztworem alkalicznym, PLA i PBAT. Ze względu na istnienie porowatych włókien, matryca żywicy może przenikać do mikroporów porowatej celulozy, tworząc specjalnie ukształtowaną mikrostrukturę, a tym samym poprawiając właściwości fizyczne i mechaniczne materiału kompozytowego.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2021125402A1 znana jest biodegradowalna kompozycja włókien PLA do formowania porowatej struktury. Biodegradowalna kompozycja do formowania porowatej struktury zawiera od 50 do 60% wag. polikwasu mlekowego - PLA; od 20 do 30% wag. bursztynianu polibutylenu – PBS, od 7 do 9% wag., PBAT, od 0,1 do 1% wag. dodatku, od 0,1 do 1% wag. środka zarodkującego krystalizację, od 0,1 do 2% wag. naturalnego proszku z nasion grejpfruta - typu GENU® Pectin, od 1 do 10% wag. wypełniacza nieorganicznego oraz od 0,001 do 10% wag. środka sieciującego.

Celem wynalazku jest otrzymanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej o zmienionych właściwościach fizyko-chemicznych wytworu.

Istotą sposobu wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej w procesie wtryskiwania z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej oraz formy wtryskowej, według wynalazku, jest to, że do układu uplastyczniającego wtryskarki, posiadającego sześć stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w formie granulatu w ilości od 64% do 86% wagowych, napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w formie granulatu w ilości od 10% do 30% wagowych, środka antyadhezyjnego w formie granulatu w ilości 2%

wagowych, środka ślizgowego w formie granulatu w ilości 1% wagowych i środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości od 1% do 3% wagowych, przy czym środek antyadhezyjny składa się z 90% wagowych mieszaniny monostearynianu glicerolu i hydroksyloaminy i 10% wagowych kredy, środek ślizgowy składa się z 20% wagowych mieszaniny glicerylooleinianu, heptadeceno-karbonamidu, cis-henejkozeno-karbonamidu i 80% wagowych polietylenu, a środek porujący o endotermicznej charakterystyce rozkładu składa się z 70% wagowych mieszaniny cytrynianu monosodowego, kwaśnego węglanu sodu oraz stearynianu wapnia i 30% wagowych kopolimeru etylen/propylen. Następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej układu uplastyczniającego wtryskarki do temperatury 140°C, w strefie drugiej do temperatury 150°C, w strefie trzeciej do temperatury 160°C, w strefie czwartej do temperatury 170°C, w strefie piątej do temperatury 180°C, a w strefie szóstej do temperatury 185°C, po czym wtryskuje się kompozycję pod ciśnieniem 75 MPa w czasie 3 s przez kanał wlewowy stożkowy do zamkniętego gniazda formującego formy wtryskowej o temperaturze 45°C. Następnie chłodzi się kompozycję w zamkniętej formie wtryskowej w czasie 30 s.

Korzystnie jest, gdy do układu uplastyczniającego wtryskarki, posiadającego sześć stref grzejnych zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w ilości 75% wagowych, napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych, środka antyadhezyjnego w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w ilości 1% wagowych i środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w ilości 2% wagowych.

Opcjonalnie napełniaczem organicznym pochodzenia roślinnego jest włókno konopne albo włókno drzewne albo otręby zbożowe.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest otrzymanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej znajdującej zastosowanie w wytwarzaniu wyrobów o szczególnych wymaganiach użytkowych. Wyroby otrzymane z biodegradowalnej kompozycji polimerowej charakteryzują się porowatą

strukturą, dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością udarową, odpowiednią twardością, małą ścieralnością i odpornością na czynniki pogodowe. Opracowana kompozycja charakteryzuje się również ograniczoną polarnością i możliwością gromadzenia się ładunku elektrostatycznego na powierzchni, a w efekcie osadzania się pyłów oraz innych zanieczyszczeń na powierzchni wyrobu. Dodane do składu kompozycji środki ślizgowe ułatwiają jej przetwórstwo, nadają gładkość i połysk powierzchni, zmniejszają przyczepność tworzywa do gorących ścian narzędzi i maszyn przetwórczych oraz zapobiegają przegrzaniu i rozkładowi cieplnemu kompozycji podczas jego przetwórstwa metodą wtryskiwania.

Przykład 1.

Kształtki z biodegradowalnej kompozycji polimerowej zostały wykonane przy zastosowaniu wtryskarki ze ślimakowym układem uplastyczniającym oraz dwugniazdowej formy wtryskowej. Do układu uplastyczniającego wtryskarki posiadającego sześć stref grzejnych zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu - PHB, o nazwie handlowej Biomer P226, Biomer GmbH, o gęstości 1250 kg/m^3, wytrzymałości mechanicznej 25 MPa, twardości Shore D, 67°Sh, udarności Charpy 2,7 kJ/m^2 w ilości 86% wagowych, środka antyadhezyjnego w formie granulatu w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w formie granulatu w ilości 1% wagowych, środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości 1% wagowych oraz napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w formie granulatu w ilości 10% wagowych. Zastosowany środek antyadhezyjny składał się z mieszaniny monostearynianu glicerolu i hydroksyloaminy w ilości 90% wagowych oraz kredy w ilości 10% wagowych jako substancji nośnej w postaci układu materiałowego o nazwie Atmer 1013, ICI Polymer Additives, mającego formę granulatu o wymiarze charakterystycznym - średnicy wynoszącym około 2,5 mm i długości około 3,0 mm. Środek ślizgowy składał się z mieszaniny glicerylooleinianu, heptadeceno-karbonamidu i cis-henejkozeno-karbonamidu w ilości 20% wagowych i polietylenu w ilości 80% wagowych jako substancji nośnej w postaci układu o nazwie Lifoslip 220 PE, Lifocolor Masterbatch, mającego formę granulatu

o średnicy wynoszącym około 2,8 mm. Środek porujący o endotermicznej charakterystyce rozkładu o nazwie handlowej Hydrocerol PLC 721, Clarient Masterbatch, składał się z 70% wagowych mieszaniny cytrynianu monosodowego, kwaśnego węglanu sodu oraz stearynianu wapnia i 30% wagowych kopolimeru etylen/propylen. Zastosowanym napełniaczem organicznym było włókno konopi, które zostało przygotowane poprzez cięcie mechaniczne do frakcji o długości do 6 mm i średnicy do 1 mm, a następnie wytłaczanie i zgranulowanie na zimno, do postaci granulatu o długości do 4 mm i średnicy do 2 mm. Wprowadzoną do układu mieszaninę nagrzano w strefie pierwszej do temperatury 140°C, w strefie drugiej do temperatury 150°C, w strefie trzeciej do temperatury 160°C, w strefie czwartej do temperatury 170°C, w strefie piątej do temperatury 180°C, a w strefie szóstej do temperatury 185°C. Następnie wtryśnięto kompozycję pod ciśnieniem 75 MPa w czasie 3 s przez kanał wlewowy stożkowy o długości 616 mm i średnicy przy kanale doprowadzającym 75 mm do zamkniętego gniazda formującego formy wtryskowej o temperaturze 45°C i wymiarach długość 150 mm, szerokość 10 mm i wysokość 4 mm. Kompozycję chłodzono w zamkniętej formie wtryskowej w czasie 30 s.

Wytwarzanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji wyroby o kształcie próbek badawczych typ III, zgodnie z normą EN ISO 527-1, 2:2010, o długości 150 mm, grubości 4 mm i szerokości 10 mm oraz strukturze porowatej w rdzeniu wypraski z widocznymi włóknami konopi w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtki wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 1100 kg/m^3, średnia wytrzymałości na rozciąganie 28 MPa, twardość Shore'a - skala D, 68^{0}Sh, udarność metodą Charpy 3,0 kJ/m^2.

Przykład 2.

Kształtki z biodegradowalnej kompozycji polimerowej zostały wykonane w procesie wtryskiwania ślimakowego, przy zastosowaniu maszyn oraz

parametrów przetwórstwa jak w pierwszym przykładzie wykonania. Do układu uplastyczniającego wtryskarki zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu o nazwie handlowej 363502 PHB, Sigma-Aldrich Co. LLC, o gęstości 1200 kg/m^3, wytrzymałości mechanicznej 18 MPa, twardości Shore D, 58°Sh, udarności Charpy 4,7 kJ/m^2 w ilości 75% wagowych, środka antyadhezyjnego i środka ślizgowego w ilości oraz rodzaju jak w przykładzie pierwszym, środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu rodzaju jak w przykładzie pierwszym i w ilości 2% wagowych i napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych. Zastosowanym napełniaczem organicznym pochodzenia roślinnego były otręby zbożowe, które zostały przygotowane poprzez cięcie mechaniczne do frakcji o długości do 4 mm i średnicy do 4 mm, a następnie wytłaczane i zgranulowane na zimno, do postaci granulatu o długości do 4 mm i średnicy do 2 mm.

Wytwarzanie biodegradowalnej kompozycji przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji wyroby o kształcie próbek badawczych, wiosełek typ III, zgodnie z normą EN ISO 527-1, 2:2010. Właściwości badanych kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 940 kg/m^3, średnia wytrzymałości na rozciąganie 15 MPa, twardość Shore'a - skala D, 52^{0}Sh, udarność metodą Charpy 4,0 kJ/m^2.

Przykład 3.

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został wykonany w procesie wtryskiwania ślimakowego, przy zastosowaniu maszyn oraz parametrów przetwórstwa jak w pierwszym przykładzie wykonania. Do układu uplastyczniającego wtryskarki zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu o nazwie handlowej Biopol, Zeneca Bio Products, o gęstości 1230 kg/m^3, wytrzymałości mechanicznej przy rozciąganiu 30 MPa, twardości Shore D, 60°Sh, udarności Charpy 5,0 kJ/m^2 w ilości 64% wagowych, środka antyadhezyjnego i środka ślizgowego w ilości oraz rodzaju jak w przykładzie pierwszym, środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu rodzaju jak w przykładzie pierwszym i w ilości 3% wagowych i napełniacza organicznego pochodzenia

roślinnego w ilości 30% wagowych. Zastosowanym napełniaczem organicznym pochodzenia roślinnego było włókno drzewne, które zostało przygotowane poprzez cięcie mechaniczne do frakcji o długości do 2 mm i średnicy do 2 mm, a następnie wytłaczane i zgranulowane na zimno, do postaci granulatu o długości do 4 mm i średnicy do 2 mm.

Wytwarzanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji wyroby o kształcie próbek badawczych, wiosełek typ III, zgodnie z normą EN ISO 527-1, 2:2010. Właściwości badanych kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 880 kg/m^3, średnia wytrzymałości na rozciąganie 25 MPa, twardość Shore'a - skala D, 65^{0}Sh, udarność metodą Charpy 3,0 kJ/m^2.

POLITECHNIKA LUBELSKA
Zespół rzeczników patentowych
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
tel. 81 538 46 29

RZECZNIK PATENTOWY
Pater
mgr Paulina Pater
Nr ew. 3571