

Sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania dwuślimakowego.

- 5 Informacje dotyczące przetwórstwa tworzyw porowanych w procesach wytłaczania 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
- 10 wyrobu porowatego zależą przy tym głównie od rodzaju tworzywa i parametrów procesu wytłaczania. Dodawany w procesie technologicznym środek porujący w postaci gazu, cieczy lub ciała stałego, może być dozowany do układu uplastyczniającego wytłaczarki przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń.

- Otrzymywanie materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego,
- 15 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
- 20 jest powstanie charakterystycznej koherentnej struktury porowatej. Otrzymana struktura jest jednolita, uporządkowana o kulistym kształcie wytworzonych porów.

- Znany jest z opisu patentowego nr PL179494 B1 sposób wytwarzania materiału oraz wyrobu - kształtownika porowatego z polietylenu porowatego.
- 25 Zgodnie z opisem, wyrób porowaty w postaci rury wytwarza się z granulatu polietylenu, środka ślizgowego, środka nukleidyzującego oraz środka porującego, zmieszanych ze sobą w określonych proporcjach masowych. Otrzymany wytwór w postaci rury ma strukturę porowatą.

- Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2021125402A1
- 30 znana jest biodegradowalna kompozycja włókien PLA do formowania porowatej

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

Znany jest z chińskiego zgłoszenia patentowego nr CN111057355A porowaty materiał kompozytowy na bazie polilaktydu i sposób jego wytwarzania.
 10 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
 15 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 WO2022118053A1 znany jest sposób spieniania przez wytłaczanie i następującego po nim
 20 jednoosiowego rozciągania i rozluźniania elastycznej pianki na bazie polilaktydu. Pianka na bazie PLA staje się piezoelektryczna dzięki efektowi elektryzacji wysokonapięciowej. Elastyczna pianka PLA zawiera komórki piankowe podobne do soczewek, gdzie współczynnik kształtu - AR komórek piankowych podobnych do soczewek pianki z polikwasu mlekowego - PLA wynosi od 0,1 do 0,9,
 25 współczynnik kształtu jest stosunkiem między najmniejszą i największą średnicę komórki pianki prostopadłej do siebie, a ponadto pod pojęciem elastyczności rozumie się, że po przyłożeniu siły rozciągającej wspomniana elastyczna pianka z polikwasu mlekowego rozciąga się o więcej niż 10% w kierunku siły. Gdy siła rozciągająca zostaje wyeliminowana pianka powraca do stanu w przybliżeniu

takiego jak przed wykonaniem rozciągania z zastrzeżeniem, że trwałe odkształcenie w jednym cyklu nie przekracza 1%.

Ponadto, z kanadyjskiego zgłoszenia patentowego nr CA3021058A1 znany jest kompozyt budowlany do formowania paneli, takich jak ściany i dachy,
5 zawierający centralny rdzeń z betonu konstrukcyjnego jako szkielet rozmieszczonych słupów i konstrukcji belek. Wokół bloków wykorzystano sztywną piankę o zamkniętych komórkach polistyrenową - EPS lub z polilaktydu - PLA. Rdzeń jest otoczony przez przednią i tylną warstwę z betonu komórkowego o niskiej gęstości, osłaniając w ten sposób bloki piankowe. Korki z
10 betonu komórkowego mogą przechodzić przez bloki pianki, aby połączyć ze sobą warstwy. Element można formować przez oddzielne wylanie betonu konstrukcyjnego i komórkowego bez znaczącej zmiany szalunku.

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

15 Istotą sposobu wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej, według wynalazku, jest to, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w formie granulatu w ilości od 64% do 86% wagowych,
20 napelniaacza 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
25 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
30 mieszaniny cytrynianu monosodowego, kwaśnego węglanu sodu oraz stearynianu

wapnia i 30% wagowych kopolimeru etylen/propylen. Następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 185°C. Następnie wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 185°C, w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min, po czym chłodzi się kompozycję w wannie chłodzącej za pomocą wody o temperaturze 18°C.

Korzystnie jest, gdy do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w ilości 75% wagowych, napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych, środka antystatycznego 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 uderową, 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.

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został
5 wykonany przy użyciu wylączarki z dwuślimakowym układem
uplastyczniającym oraz głowicy wylączarskiej krzyżowej do wylączania
kształtowników. Do układu uplastyczniającego wylączarki posiadającej osiem
stref grzejnych, zasypało mieszaninę polihydroksymaślanu – PHB w formie
granulatu, o nazwie handlowej Biomer P226, Biomer GmbH, o gęstości 1250
10 kg/m³, wytrzymałości mechanicznej 25 MPa, twardości Shore D, 67°Sh,
udarności Charpy 2,7 kJ/m², 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
15 napelnacza 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
20 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
25 granulatu o średnicy wynoszącym około 2,8 mm. Środek porujący
o endotermicznej charakterystyce rozkładu o nazwie handlowej Hydrocerol PLC
721, Clariant Masterbatch, składał się z 70% wagowych mieszaniny cytrynianu
monosodowego, kwaśnego węglanu sodu oraz stearynianu wapnia i 30%
wagowych kopolimeru etylen/propylen. Zastosowanym napelnaczem
30 organicznym było włókno konopne, 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 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie 5 trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 185°C. Następnie wytłoczono mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 185°C, w strefie drugiej 175°C 10 i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min i ochłodzono w wannie chłodzącej z wodą o temperaturze 18°C.

Wytwarzanie kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki w postaci taśmy o grubości 4 mm i szerokości 20 mm oraz 15 strukturze porowatej w rdzeniu kształtownika z widocznymi włóknami konopi w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtowniki w postaci taśmy wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 1130 kg/m³, średnia wytrzymałości na 20 rozciąganie 25 MPa, twardość Shore'a - skala D, 68⁰Sh, wydłużenie przy zerwaniu 4,7%.

Przykład 2.

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został wykonany przy zastosowaniu maszyn oraz parametrów przetwórstwa jak 25 w pierwszym przykładzie wykonania. Do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślinakowej zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu - PHB, o nazwie handlowej 363502 PHB, Sigma-Aldrich Co.LLC, o gęstości 1200 kg/m³, wytrzymałości mechanicznej 18 MPa, twardości Shore D, 58⁰Sh, udarności Charpy 4,7 kJ/m² w ilości 75% wagowych, środka antyadhezyjnego i środka 30 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 napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych. Zastosowanym napelniaczem 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 polimerowej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki w postaci taśmy o grubości 4 mm i szerokości 20 mm oraz strukturze porowatej w rdzeniu kształtownika z widocznym napelniaczem organicznym w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtowniki w postaci taśmy wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość. Wybrane właściwości badanych kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 930 kg/m^3 , średnia wytrzymałości na rozciąganie 14 MPa, twardość Shore'a - skala D, 50⁰Sh oraz wydłużenie przy zerwaniu 5,4%.

Przykład 3.

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został wykonany przy zastosowaniu maszyn oraz parametrów przetwórstwa jak w pierwszym przykładzie wykonania. Do układu uplastyczniającego wylączarki zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu - PHB, o nazwie handlowej Biopol, Zeneca Bio Products, o gęstości 1230 kg/m^3 , wytrzymałości mechanicznej przy rozciąganiu 30 MPa, twardości Shore D, 60⁰Sh, udarności Charpy $5,0 \text{ kJ/m}^2$, 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 napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 30% wagowych. Zastosowanym napelniaczem 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.

- 5 Wytwarzanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki w postaci taśmy o grubości 4 mm i szerokości 20 mm oraz strukturze porowatej w rdzeniu kształtownika z widocznymi włóknami drzewnymi w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtowniki w postaci
- 10 taśmy wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 870 kg/m^3 , średnia wytrzymałości na rozciąganie 22 MPa, twardość Shore'a - skala D, 64^0Sh , oraz wydłużenie przy zerwaniu 4,6%.

15

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