



Hybrydowa biodegradowalna kompozycja polimerowa

5 Przedmiotem wynalazku jest hybrydowa kompozycja polimerowa do wytwarzania kształtek, które po zakończeniu użytkowania poddane kompostowaniu ulegają naturalnemu rozkładowi – biodegradacji pod wpływem czynników biologicznych.

10 Stosowanie kompozycji polimerowych z napełniaczami umożliwia redukcję kosztów materiałowych wytwarzania przy zachowaniu pożądanych właściwości otrzymywanych wytworów. W masowej produkcji najczęściej są stosowane kompozycje na osnowie polimerów pochodzenia petrochemicznego z różnego rodzaju napełniaczami mineralnymi takimi jak: węgiel wapnia, talk, mika, kaolin, wollastonit, krzemionka i montmorylonit. Z uwagi na względy proekologiczne i wprowadzane ograniczenia w stosowaniu polimerów pochodzenia petrochemicznego, obserwuje się wzrost zainteresowania kompozycjami polimerowymi opartymi na polimerach biodegradowalnych pochodzenia biotechnologicznego. Materiały te ulegają procesowi degradacji wywołanej działaniem czynników 15 biologicznych, przede wszystkim enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy. Ich stosowanie jest jednak nadal ograniczone z powodu wielokrotnie wyższych cen w porównaniu do kompozycji opartych na polimerach petrochemicznych. Dlatego opracowywane są nowe polimery biodegradowalne oraz oparte na nich kompozycje zawierające napełniacze pochodzenia naturalnego oraz mineralne. Wykorzystywane napełniacze naturalne są najczęściej produktami ubocznymi 20 pochodzącymi z rolnictwa, przemysłu spożywczego oraz drzewnego, co dodatkowo pozwala na rozwiązanie części problemów związanych z ich utylizacją. Stosowane napełniacze oprócz unikalnych właściwości pozwalają znacząco ograniczyć zużycie polimeru stanowiącego osnowę i przez to znacznie obniżyć cenę kompozycji. Najczęściej stosowanymi metodami przetwarzania biodegradowalnych kompozycji polimerowych z napełniaczami pochodzenia naturalnego jest wyciąganie oraz 25 wtryskiwanie. Poprzez wyciąganie wytwarza się zarówno gotowe wyroby jak i granulaty kompozytowe będący materiałem wejściowym do kolejnych procesów przetwórstwa np. wtryskiwania kształtek.

Biodegradowalne kompozycje polimerowe z napełniaczami pochodzenia naturalnego oraz mineralnego mają wiele zalet, ale wymagają specjalnego projektowania zarówno samych kompozycji jak i procesu ich wytwarzania a następnie przetwarzania.

30 Z opisu patentowego [PL171872B1](#) znany jest biodegradowalny materiał zawierający 30–85% wagowych biodegradowalnego tworzywa syntetycznego na osnowie polisacharydu, a jako dodatek biodegradowalny materiał ten zawiera 15–70% wagowych skrobi lub niemodyfikowanej celulozy oraz substancje pomocnicze. Materiał ten otrzymuje się przez stopienie w podwyższonej temperaturze, następnie dodaje się skrobię lub celulozę. Mieszanina ma początkowo postać dyspersji skrobi o zawartości wody co najwyżej 25% lub postać dyspersji celulozy w stopionym tworzywie 35 polisacharydowym.

Znane jest z opisu patentowego [PL174592B1](#) tworzywo ekologiczne pochodzenia biologicznego do wytwarzania naczyń i opakowań jednorazowego użytku oraz sposób wytwarzania wyrobów z tego tworzywa. Suche tworzywo zawiera produkty przemiału zbóż w ilości 50–95% wagowych suchej masy, produkty przemiału ziemniaków, soi i innych roślin w ilości 0–90% wagowych suchej masy i jako lepszczce białko zwierzęce w ilości do 30% wagowych suchej masy oraz dodatki smakowe, zapachowe, konserwujące i barwniki. Kształtki z tworzywa według wynalazku wytłacza się, a następnie wypieka tradycyjnymi metodami po czym powleka się warstwą impregnacyjną z przetworzonych białek zwierzęcych.

Znany jest z opisu patentowego [PL195130B1](#) materiał do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza naczyń i opakowań, składający się z 95–100% wagowych sypkich otręb, zwłaszcza pszennych, stanowiących wyselekcjonowaną z otręb frakcję o uziarnieniu od 0,01 do 2,80 mm, zawierających od 7% do 45% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci oraz ewentualnie do 5% wagowych mieszaniny substancji impregnujących i/lub dodatków smakowych i/lub zapachowych i/lub niewłóknistych napełniaczy, i/lub środków utrzymujących wilgoć, i/lub dodatków barwiących. Materiał ten wykorzystywany jest do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza naczyń i opakowań z wykorzystaniem produktów przemiału zbóż. Uplastycznienie materiału odbywa się w formie, a osiąga się je przez docisk z zastosowaniem dużych sił.

Znany jest z opisu patentowego [PL230037B1](#) materiał do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza sztućców. Materiał ten składa się z polilaktydu wymieszanego z 0,01% do 50% wagowych sypkich otręb, zwłaszcza pszennych stanowiących wyselekcjonowaną z otręb frakcję od 0,01 mm do 2,80 mm, zawierających od 0,01% do 7% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.

Znany jest z opisu patentowego [CN104559089B](#) sposób wytwarzania degradowalnej folii rolniczej z odpadów słomy ryżowej. Sposób wytwarzania obejmuje rozdrabnianie wysuszonej na słońcu słomy ryżowej na proszek przesiewany przy użyciu sita o rozmiarze oczek 200. Proszek słomy jest mieszany z poli(szczawianem butanodiolu) i poli(bursztynianem butylenu), w stanie stopionym w temperaturze 250-280 °C najlepiej za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej, poddawany działaniu plazmy, i granulowany. W mieszaninie udział masowy składników wynosi 10-70% poli(szczawian butanodiolu), 10-70% poli(bursztynian butylenu) i 20-30% słomy ryżowej. Z granulatu znaną metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami otrzymywana jest degradowalna folia o grubość 6-25 mikrometrów.

Znany jest z opisu zgłoszenia patentowego [CN110564117A](#) degradowalny materiał kompozytowy, który zawiera następujące składniki o udziale masowym: 20-30 części polikaprolaktanu, 12-25 części łuski ryżowej, 10-20 części poli(bursztynianu butylenu), 3-8 części alantoiny, 3-7 części przeciwutleniacza, 1-6 części środka uniepalniającego, 2-7 części plastyfikatora, 3-5 części chityny, 9-15 części włókna bambusowego, 24-30 części strącanego węgla wapnia. Składniki mieszane są w kilku etapach w podwyższonej temperaturze a następnie uzyskany materiał kompozytowy jest umieszczany w formie i prasowany. Wytwory z materiału kompozytowego otrzymywane są w procesie prasowania, w którym wyróżniono następujące etapy: prasowanie wstępne, prasowanie zasadnicze, nagrzewanie formy z kształtką kolejno przy trzech wartościach temperatury przez określony czas.

Znana jest z opisu zgłoszenia patentowego KR20130002591A biodegradowalna folia do ściółkowania, wytwarzana z poli(adypinianu-co-tereftalanu butylenu) i poli(bursztynianu butylenu) jako materiału bazowego do którego dodawany jest polilaktyd w celu poprawy właściwości fizycznych oraz polimer pochodzenia naturalnego. Udział masowy poszczególnych składników w kompozycji do wytwarzania folii wynosi: 0-10% polilaktydu, 20-50% poli(adypinianu-co-tereftalanu butylenu) i 30-70% poli(bursztynianu butylenu) oraz dodatkowo 0-10% wagowych naturalnego polimeru naturalnego i/lub 0-10% środka funkcjonalnego w postaci drobnych cząstek minerałów nieorganicznych, krzemionki, ziemi okrzemkowej, kaolinu lub talku. Naturalnym polimerem w postaci proszku jest ryż, łuska ryżowa, kukurydza, ziemniak, batat, pszenica, tapioka lub ich mieszanina.

10 Znana jest z opisu zgłoszenia patentowego JP2006307113A kompozycja żywicy biodegradowalnej oraz sposób jej formowania. Kompozycję żywicy wytwarza się przez zmieszanie od 20 do 50 części masowym sproszkowanych łusek ryżowych o średnicy cząstek w zakresie od 10 µm do 50 µm, od 1 do 10 części masowych glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej w zakresie od 18000 do 25000, oraz 100 części masowych poli(bursztynianu butylenu) lub poli(bursztynian-co-
15 adypinian butylenu).

Znana jest z opisu patentowego PL239238B1 biodegradowalna kompozycja polimerowa składająca się z polimeru i napełniacza pochodzenia roślinnego. Składa się z biodegradowalnego poli(bursztynianu butylenu) stanowiącego osnowę kompozycji, wymieszanego z 10% do 50% masowych sypkich otręb pszennych o wielkości ziaren poniżej 0,2 mm zawierających od 0,01% do 8%
20 wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.

Celem wynalazku jest otrzymanie hybrydowej biodegradowalnej kompozycji polimerowej charakteryzującej się relatywnie niskim kosztem wytwarzania dzięki równoczesnemu zastosowaniu napełniacza pochodzenia roślinnego w postaci otrębów pszennych oraz napełniacza mineralnego w postaci węglanu wapnia, przy zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych wytwarzanych z niej kształtek z zastosowaniem konwencjonalnych maszyn i metod przetwórczych.
25

Wynalazek dotyczy hybrydowej biodegradowalnej kompozycji polimerowej składającej się z polimeru, napełniacza pochodzenia roślinnego oraz napełniacza mineralnego. **Istotą wynalazku jest to, że** składa się z biodegradowalnego poli(bursztynianu butylenu) w ilości od 40% do 70% masowych stanowiącego osnowę kompozycji, wymieszanego z 15% do 30% masowych sypkich otręb pszennych o maksymalnym wymiarze ziaren do 0,5 mm, zawierających do 5,0% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci oraz z 15% do 30% masowych węglanu wapnia w postaci proszku, zawierającego do 0,2% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.
30

Zaletą zastosowania hybrydowej biodegradowalnej kompozycji polimerowej według wynalazku jest to, że wytworzone z niej elementy po wykorzystaniu poddane kompostowaniu ulegają naturalnemu rozkładowi pod wpływem czynników biologicznych. Koszt wytworzenia kompozycji jest niższy w porównaniu do nienapełnionych tworzyw biodegradowalnych. Dodatkową zaletą kompozycji z uwagi na względy ekologiczne i ekonomiczne jest zagospodarowanie otrębów pszennych stanowiących produkt uboczny w rolnictwie.

Pierwszy przykład otrzymywania hybrydowej biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki polegał na tym, że otręby pszenne zostały rozdrobnione na proszek o maksymalnych wymiarach ziaren 0,5 mm. Następnie otręby pszenne oraz proszek węgla wapnia zostały poddane procedurze suszenia w suszarce laboratoryjnej przez 24h w temperaturze 60°C. Po suszeniu wilgotność otrębów wynosiła do 5,0%, a proszku węgla wapnia do 0,2%. W kolejnym kroku otręby pszenne w ilości 15% masowych, węgiel wapnia w postaci proszku o nazwie handlowej EXTRA – 2D wyprodukowanym przez firmę Piotrowice Sp. z o.o. w ilości 15% masowych oraz 70% masowych poli(bursztynianu butylenu) o nazwie handlowej BioPBS FZ71PB wyprodukowanym w postaci granulatu przez firmę MCPP, zostały zmieszane mechanicznie w mieszalniku planetarnym. Otrzymana mieszanina w postaci sypkiej była wprowadzana do układu uplastyczniającego wyciarki dwuślimakowej współbieżnej. Temperatura układu uplastyczniającego wyciarki oraz głowicy wyciarki wynosiła 140-145°C, proces wyciarki prowadzono z prędkością obrotową ślimaków wyciarki 125 obr/min. Kompozycję polimerową wyciarkano w postaci żyłek, z których w wyniku pocięcia za pomocą granulatora otrzymano granulaty. Z biodegradowalnej kompozycji polimerowej w postaci granulatu wytwarzano następnie kształtki za pomocą konwencjonalnej wtryskarki ślimakowej. Proces wtryskiwania przeprowadzono w następujących warunkach: temperatura układu uplastyczniającego wynosiła 125–160°C, ciśnienie wtryskiwania 110 MPa, ciśnienie docisku 100 MPa, temperatura formy wtryskowej 25°C. Wytwarzano kształtki o znormalizowanych wymiarach i kształcie służące do badania wytrzymałości na rozciąganie zgodnie z PN-EN ISO 527-1:2020-01.

Drugi przykład otrzymywania biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki przeprowadzono w analogiczny sposób jak w przykładzie pierwszym z tym, że udział masowy poszczególnych składników kompozycji był następujący: otręby pszenne w ilości 30% masowych, węgiel wapnia w postaci proszku w ilości 15% masowych oraz poli(bursztynianu butylenu) w ilości 55% masowych.

Trzeci przykład otrzymywania biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki przeprowadzono w analogiczny sposób jak w przykładzie pierwszym z tym, że udział masowy poszczególnych składników kompozycji był następujący: otręby pszenne w ilości 15% masowych, węgiel wapnia w postaci proszku w ilości 30% masowych oraz poli(bursztynianu butylenu) w ilości 55% masowych.

Czwarty przykład otrzymywania biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki przeprowadzono w analogiczny sposób jak w przykładzie pierwszym z tym, że udział masowy poszczególnych składników kompozycji był następujący: otręby pszenne w ilości 30% masowych, węglan wapnia w postaci proszku w ilości 30% masowych oraz poli(bursztynianu butylenu) w ilości 40% masowych.

Wytrzymałość na rozciąganie kształtek z hybrydowej biodegradowalnej kompozycji polimerowej o zawartości masowej otrębów pszennych 15% lub 30% oraz zawartości węglanu wapnia w postaci proszku o zawartości masowej 15% lub 30% wytworzonych według przedstawionych przykładów zmierzono zgodnie z PN-EN ISO 527-2:2012. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli.

Tabela. Wpływ udziału masowego składników hybrydowej biodegradowalnej kompozycji polimerowej na jej wytrzymałość na rozciąganie.

Nr przykładu	Udział masowy w kompozycji, %			Wytrzymałość na rozciąganie σ , MPa	Odchylenie standardowe s_{σ} , MPa
	poli(bursztynian butylenu)	Otręby pszenne	Węglan wapnia		
1	70	15	15	23,54	0,23
2	55	30	15	17,78	0,08
3	55	15	30	19,60	0,20
4	40	30	30	15,92	0,11

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476