

Nanokompozyt polimerowy oraz sposób wytwarzania nanokompozytu polimerowego

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy nanokompozyt polimerowy oraz sposób wytwarzania tego nanokompozytu polimerowego.

Kwas poli(3-hydroksymasłowy) P3HB jest związkami z grupy polihydroksyalkanianów – naturalnych poliestrów alifatycznych – odpowiedzialnym za magazynowanie energii u bakterii. Jest on polimerem biokompatybilnym, nietoksycznym, bioinertnym oraz biodegradowalnym, dzięki czemu wykorzystywany jest do zastosowań medycznych. P3HB, dzięki właściwościom zbliżonym do polipropylenu, jest również alternatywnym źródłem tworzyw sztucznych. Ponadto ma on lepszą odporność na promieniowanie UV oraz lepszą wytrzymałość mechaniczną od wielu polimerów syntetycznych. Jako materiał polimerowy ma on jednak szereg ograniczeń, z uwagi zwłaszcza na jego kruchość, niską stabilność termiczną oraz ograniczony zakres przetwarzania. Ograniczenia te mogą być jednak zrekompensowane przez wprowadzenie określonych modyfikacji P3HB w zależności od zastosowania, w którym ma być on wykorzystany.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku KR20220102075A znany jest sposób biosyntezy P3HB, który jest biodegradowalnym tworzywem sztucznym, który wytwarzany jest przez bakterie *Escherichia coli* z udziałem pyromelaniny, której obecność jest odpowiedzialna za lepszą przewodność elektryczną, stabilność termiczną i działanie przeciwutleniające wytworzonego polimeru.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN107603177A znany jest materiał hybrydowy nanokompozytowy złożony z biodegradowalnego P3HB, słomy

i montmorylonitu oraz sposób wytwarzania tego materiału. W tym znanym rozwiązaniu P3HB, proszek ze słomy i organicznie modyfikowany montmorylonit, w obecności silanowego środka sprzęgającego, poddawane są procesom wytłaczania, granulowania i prasowania na gorąco oraz tłoczenia na zimno celem przygotowania nowego materiału kompozytowego.

W opisie zgłoszeniowym wynalazku CN105623216A został natomiast ujawniony sposób wytwarzania modyfikowanego kompozytu na podstawie P3HB, który obejmuje mieszanie będącego w stanie stopionym P3HB i etylenocelulozy przy użyciu odpowiedniej technologii, a następnie wytworzenie wysokowydajnego, zielonego, biodegradowalnego materiału polimerowego, który ma lepsze właściwości mechaniczne i wyższy stopień krystaliczności od P3HB.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN109679305A znany jest biodegradowalny, hybrydowy materiał kompozytowy na podstawie polipropylenkwas poli(3-hydroksymasłowy) – PP/P3HB na bazie skrobi oraz sposób jego wytwarzania. Ten znany hybrydowy kompozyt wytwarzany jest z udziałem od 20 do 40% mas. kopolimerowanej żywicy polipropylenowej, od 30 do 40% mas. żywicy kwasu poli(3-hydroksymasłowego), od 20 do 30% mas. skrobi, od 2 do 4% mas. kompatybilizatora hartującego, od 1 do 2% mas. plastyfikatora, od 0,5 do 1% mas. środka sprzęgającego, od 0,1 do 0,5% mas. katalizatora fotolizy, od 0,2 do 0,5% mas. przeciwutleniacza oraz od 0,5 do 1% mas. smarnego środka dyspergującego. Ten znany hybrydowy materiał kompozytowy szybko ulega degradacji i ma dobre właściwości mechaniczne, dobrą przetwarzalność i odporność na rozpuszczalniki.

Z opisów zgłoszeniowych US2010076099A1 oraz WO2007022080A2 znany jest natomiast sposób wytwarzania specyficznych hybrydowych nanokompozytów polimerowych na podstawie P3HB, kwasu polimlekowego PLA oraz poli(adypinianu butylenu-co-tereftalanu) PBAT i nanoglinki modyfikowanej czwartorzędowymi solami kwasów tłuszczowych. Te znane nanobiokompozyty hybrydowe wykazują specyficzne właściwości przydatne do wykorzystania w wytwarzanych z nich opakowań barierowych.

W opisach zgłoszeniowych wzorów użytkowych CN215649631U oraz CN212650667U zostały ujawnione przedmioty zastawy stołowej, które wykonane są z hybrydowych kompozytów warstwowych składających się, kolejno od zewnątrz do wewnątrz, z degradowalnej warstwy włókien łuski ryżu, biodegradowalnej warstwy PLA i degradowalnej warstwy kompozytowej PP/P3HB i skrobi, przy czym pomiędzy warstwą PLA i warstwą kompozytową PP/P3HB – skrobia utworzona jest wnęka termoizolacyjna. Ta znana zastawa stołowa jest biodegradowalna, a jednocześnie ma właściwości izolujące ciepło.

Z opisu zgłoszeniowego wzoru użytkowego CN212650181U znana jest biodegradowalna folia do ściółkowania, zdolna do odpędzania owadów. Składa się ona z warstwy zewnętrznej i warstwy wewnętrznej oraz tkanki z włókien i powłoki odpędzającej owady, rozmieszczonych kolejno pomiędzy zewnętrzną i wewnętrzną warstwą folii. Warstwa zewnętrzna folii, siatka tkana z włókien, powłoka odstrasza owady i zewnętrzna warstwa folii są kolejno laminowane tworząc wielowarstwową kompozytową strukturę zintegrowaną. Zarówno warstwa zewnętrzna, jak i wewnętrzna folii, są wykonane z kopolimeru adypinianu butylenu i tereftalanu butylenu PBAT, PLA, PCL oraz P3HB.

W opisie zgłoszeniowym wynalazku CN1749318A został ujawniony sposób przygotowania trójskładnikowego, całkowicie biodegradowalnego, hybrydowego materiału kompozytowego, który składa się z od 45 do 80% mas. PLA, od 4 do 40% mas. poliwęglanu propylenu PPC oraz od 4 do 40% mas. P3HB, jak również substancji pomocniczych. Sposób jego otrzymywania obejmuje następujące etapy: suszenie żywicy bazowej, sproszkowanego materiału i modyfikatora w temperaturze od 45 do 65°C, mieszanie przy niskiej prędkości w szybkoobrotowym mieszalniku przez czas od 5 do 10 minut, mieszanie przy dużej prędkości przez czas od 3 do 5 minut, a następnie wytłaczanie w temperaturze od 65 do 195°C w wytłaczarce dwuślimakowej, a następnie granulowanie. Otrzymany hybrydowy materiał kompozytowy jest termoplastyczny i ma lepsze właściwości przy obróbce plastycznej, wyższą

odporność termiczną, zwiększoną wytrzymałość na rozdzieranie i wysoką stabilność wymiarów oraz kontrolowaną prędkość biodegradacji. Ten znany hybrydowy nanomateriał może być stosowany do wytwarzania opakowań i w rolnictwie.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN1749316A znany jest hybrydowy, trójskładnikowy materiał kompozytowy składający się z od 45 do 80% mas. PLA, od 4 do 40% mas. PPC, od 4 do 40% mas. P3HB i substancji pomocniczych. Stosowany jest on jako materiał macierzysty do wytwarzania materiału termoplastycznego o ulepszonych właściwościach obróbki plastycznej i odporności na ciepło, zwiększonej wytrzymałości na rozdzieranie i wysokiej stabilności wymiarów. Może on być formowany z rozdmuchem, w celu wytworzenia różnych produktów foliowych o doskonałych właściwościach fizycznych i chemicznych oraz kontrolowanej szybkości biodegradacji. Ten znany kompozyt polimerowy ma szerokie zastosowanie i w rolnictwie.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN1749317A znany jest natomiast hybrydowy, czteroskładnikowym, całkowicie biodegradowalny materiał kompozytowy składający się z od 45 do 80% mas. PLA, od 3 do 38% mas. PPC, od 3 do 38% mas. polikaprolaktonu PCL, od 3 do 38% mas. P3HB i różnych substancji pomocniczych. Sposób jego otrzymywania obejmuje następujące etapy: suszenie materiałów w temperaturze od 40 do 80°C przez czas od 4 do 10 godzin, mieszanie przy niskiej prędkości w szybkoobrotowym mieszalniku przez czas od 5 do 10 minut, mieszanie przy dużej prędkości przez czas od 3 do 5 minut, wytłaczanie w temperaturze od 70 do 195°C i granulowanie. Hybrydowy materiał kompozytowy ma lepsze właściwości obróbki plastycznej, wysoką odporność na ciepło, wytrzymałość na rozdzieranie i wysoką stabilność wymiarów. Może być on wykorzystywany do produkcji folii o kontrolowanej szybkości biodegradacji, które znajdują zastosowanie w pakowaniu i w rolnictwie.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN1749315A znany jest hybrydowy, czteroskładnikowy, całkowicie biodegradowalny materiał kompozytowy, który

składa się z od 45 do 80% mas. PLA, od 3 do 38% mas. PPC, od 3 do 38% mas. PCL, od 3 do 38% mas. P3HB i różnych substancji pomocniczych. Ten znany materiał kompozytowy jest termoplastyczny i ma ulepszone właściwości obróbki plastycznej, zwiększoną wytrzymałość na rozdzielanie i wysoką stabilność wymiarów. Materiał kompozytowy może być przetwarzany poprzez formowanie z rozdmuchem w celu wytworzenia produktów foliowych o doskonałych właściwościach fizycznych i chemicznych oraz kontrolowanej szybkości biodegradacji, które przeznaczone są do zastosowania do pakowania i w rolnictwie.

Z opisu zgłoszeniowego US2023192983A znany jest biodegradowalny kompozyt zawierający, zwłaszcza, PLA, poli(burszycian butylenu) – PBS, poli(adypinian burszycian butylenu) – PBSA, PBAT, PCL, P3HB, kopolimer kwasu poli(3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) – PHBV oraz PPC oraz biowęgiel jako zrównoważony nanonapełniacz. Biodegradowalny kompozyt zapewnia wysoką barierę tlenową przy zrównoważonej barierze wodnej. Ten znany kompozyt wykorzystywany jest do wytwarzania artykułów opakowaniowych o ograniczonym przenikaniu gazów do wnętrza opakowania oraz o wydłużonym okresie trwałości materiału wewnątrz opakowania.

Czysty P3HB ma niewielkie właściwości przetwórcze i mały zakres zastosowania, jednocześnie dąży się do opracowania nowych kompozytów polimerowych, które będą miały coraz lepsze właściwości przetwórcze, przez co wytwarzane z nich produkty będą cechowały się lepszymi właściwościami użytkowymi jakością, a jednocześnie będą one tańsze w produkcji.

Celem wynalazku jest utworzenie nowego nanokompozytu polimerowego, którego właściwości termiczne i parametry przetwórcze będą lepsze od znanych kompozytów polimerowych, a jednocześnie wytworzone z nich produkty będą biodegradowalne.

Nanokompozyt polimerowy zawierający modyfikator w postaci alifatycznego poliuretanu liniowego, uzyskanego w reakcji 1,6-diizocyjanianu

heksametylenu i glikolu polipropylenowego o masie molowej 400 g/mol, rozproszony w matrycy polimerowej będącej w postaci kwasu poli(3-hydroksymasłowego), według wynalazku charakteryzuje się tym, że ma strukturę eksfoliowaną i zawiera nanonapełniacz, którym jest montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, przy czym modyfikatora w matrycy polimerowej jest 10% mas., zaś nanonapełniacza w matrycy polimerowej jest od 1 do 3% mas.

Korzystnie w nanonapełniaczu czwartorzędową solą amoniową jest chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowego, przy czym chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowego w nanonapełniaczu jest w ilości 90 meq na 100 g montomorylonitu.

Sposób wytwarzania nanokompozytu polimerowego, w którym matryca polimerowa w postaci kwasu poli(3-hydroksymasłowego) homogenizowana jest z modyfikatorem – alifatycznym poliuretanem liniowym, uzyskanym w reakcji 1,6-diizocyjanianu heksametylenu i glikolu polipropylenowego o masie molowej 400 g/mol, a następnie zhomogenizowana mieszanina wprowadzana jest do wytłaczarki dwuślimakowej i prowadzone jest wytłaczanie, według wynalazku charakteryzuje się tym, że nanonapełniacz, którym jest montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej dysperguje się w wodzie, po czym nanonapełniacz odsącza się i suszy się go do stałej masy, a następnie modyfikator dysperguje się w wodzie, po czym matrycę polimerową i nanonapełniacz stosowany w ilości od 1 do 3% mas. homogenizuje się w temperaturze pokojowej w czasie co najmniej 30 minut, po czym do mieszaniny wprowadza się dyspersję modyfikatora w ilości co najwyżej 10% mas. w stosunku do masy matrycy polimerowej, po czym uzyskaną mieszaninę homogenizuje się w temperaturze pokojowej w czasie co najmniej 20 minut, a następnie suszy się ją do stałej masy, zaś wytłaczanie prowadzi się z prędkością od 150 do 180 obrotów/min, przy ciśnieniu od 22 do 24 bar, przy czym podczas

wytłaczania poszczególne strefy wyciarki utrzymuje się w temperaturach takich, że zasobnik utrzymuje się w temperaturze 50°C, I strefę utrzymuje się w temperaturze 145°C, II strefę utrzymuje się w temperaturze 150°C, III strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, IV strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, V strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, VI strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, łącznik utrzymuje się w temperaturze 152°C, zaś głowicę utrzymuje się w temperaturze 152°C.

Korzystnie dyspergowanie nanonapełniacza w wodzie prowadzi się za pomocą sonifikatora ultradźwiękowego o częstotliwości co najmniej 50 Hz przez co najmniej 2 godziny, zaś suszenie nanonapełniacza po dyspergowaniu prowadzi się w suszarce próżniowej w temperaturze co najwyżej 50°C, pod ciśnieniem co najwyżej 0,09 MPa.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli dyspergowanie modyfikatora w wodzie prowadzi się za pomocą szybkoobrotowego mieszadła z prędkością 200 rpm, w temperaturze 90°C, w czasie co najmniej 20 minut, przy czym podczas dyspergowania nanonapełniacza w wodzie stosuje się 1 cz. wag. nanonapełniacza na 200 cz. wag. wody, a ponadto podczas dyspergowania modyfikatora w wodzie, stosuje się 1 cz. wag. modyfikatora na 20 cz. wag. wody.

Nowy nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, dzięki jego eksfoliowanej strukturze ma dobre właściwości mechaniczne oraz fizykochemiczne, a wytworzone z nich produkty są biodegradowalne. Nowy sposób wytwarzania nanokompozytu polimerowego pozwala uzyskać nanokompozyt polimerowy o lepszych właściwościach termicznych i parametrach przetwórczych od znanych dotychczas nanokompozytów.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

Nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania ma strukturę eksfoliowaną i zawiera 10% mas. modyfikatora oraz 1%

mas. nanonapełniacza w stosunku do masy matrycy polimerowej, w której są rozproszone, będącej w postaci kwasu poli(3-hydroksymasłowego). Modyfikatorem jest alifatyczny poliuretan liniowy otrzymany w reakcji 1,6-diizocyjanianu heksametylenu i glikolu polipropylenowego o masie molowej 400 g/mol. Nanonapełniaczem natomiast jest montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej – chlorku bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowego, który stosuje się w ilości 90 meq na 100 g montmorylonitu.

Nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że nanonapełniacz jest w ilości 2% mas.

Nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że nanonapełniacz jest w ilości 3% mas.

Sposób wytwarzania nanokompozytu polimerowego, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że wytwarza się modyfikator, którym jest poliuretan liniowy. W tym celu w trójszyjnej kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszcza się 1 mol bezwodnego glikolu polipropylenowego o masie molowej 400 g/mol, 400 cm³ bezwodnego acetonu oraz dilaurynian dibutylocyny(IV) – DBTL w ilości 1,6 cm³/mol glikolu. Reakcję prowadzi się w atmosferze azotu, przy czym do roztworu wkrapla się taką ilość 1,6-diizocyjanianu heksametylenu – HDI, aby stosunek molowy grup hydroksylowych glikolu do izocyjanianowych wynosił 1:0,93. Szybkość wkrapiania HDI reguluje się tak, aby utrzymać temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie poniżej 30°C. Po wkropleniu całej ilości HDI i zaprzestaniu chłodzenia obserwuje się efekt egzotermiczny, przy czym temperatura osiąga maksymalną wartość 45°C. Syntezę uznaje się za zakończoną, w oparciu o wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej oraz oznaczenie liczby izocyjanianowej, według normy PN-EN 1242.2006. Otrzymany poliuretan

przenosi się do naczynia o dużej powierzchni i usuwa się z niego aceton. Następnie produkt syntezy umieszcza się w suszarce próżniowej w temperaturze z zakresu od 40 do 110°C. Kolejno nanonapełniacz, którym jest montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej – chlorku bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowego, który stosuje się w ilości 90 meq na 100 g montmorylonitu, dysperguje się w wodzie, przy czym stosuje 1 cz. wag. nanonapełniacza na 200 cz. wag. wody, zaś dyspergowanie prowadzi się za pomocą sonifikatora ultradźwiękowego o częstotliwości 60 Hz w czasie 2 godzin. Następnie nanonapełniacz odsącza się i suszy się go do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze co najwyżej 50°C, pod ciśnieniem 0,09 MPa. W dalszej kolejności modyfikator dysperguje się w wodzie, przy czym na 1 cz. wag. modyfikatora stosuje się 20 cz. wag. wody, zaś dyspergowanie prowadzi się za pomocą szybkoobrotowego mieszadła, z prędkością 200 rpm, w czasie 20 minut, w temperaturze 90°C. Następnie kwas poli(3-hydroksymasłowy) będący matrycą polimerową oraz 1% mas. zdyspergowanego nanonapełniacza w stosunku do masy tej matrycy polimerowej, homogenizuje się w temperaturze pokojowej w czasie 30 minut, po czym do mieszaniny dodaje się 10% mas. dyspersji modyfikatora i mieszaninę homogenizuje się w temperaturze pokojowej w czasie 20 min, a następnie mieszaninę suszy się do stałej masy. Zhomogenizowaną mieszaninę przenosi się następnie do wyłaczarki dwuślimakowej i prowadzi się jej wyłaczanie z prędkością od 150 do 180 obrotów/minutę, przy ciśnieniu w zakresie od 22 do 24 bar, przy czym poszczególne strefy wyłaczarki utrzymuje się w temperaturach takich, że zasobnik utrzymuje się w temperaturze 50°C, I strefę utrzymuje się w temperaturze 145°C, II strefę utrzymuje się w temperaturze 150°C, III strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, IV strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, V strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, VI strefę utrzymuje się w temperaturze 152°C, łącznik utrzymuje się w temperaturze 152°C, zaś głowicę utrzymuje się w temperaturze 152°C.

Otrzymany nanokompozyt polimerowy ma strukturę eksfoliowaną, co potwierdzono za pomocą wąskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej – SAXS. Posiada on homogeniczną strukturę, co potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej – SEM. Charakteryzuje się on następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – 29,13 MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – 2,97 %,
- twardość Shore’a D – 70 ShD,
- temperatura rozkładu – 281°C,
- temperatura topnienia – 158°C.

Czysty kwas poli(3-hydroksymasłowy) natomiast, ma następujące właściwości:

- wytrzymałość na rozciąganie – 38,43MPa
- wydłużenie względne przy zerwaniu – 4,82%
- twardość Shore’a D a – 76 ShD
- temperatura rozkładu – 236°C,
- temperatura topnienia – 160°C.

Sposób wytwarzania nanokompozytu polimerowego, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że zdyspergowany nanonapełniacz do homogenizacji z kwasem poli(3-hydroksymasłowym) będącym matrycą polimerową stosuje się w ilości 2% mas. Uzyskany nanokompozyt polimerowy charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – 29,13MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – 2,51%,

- twardość Shore'a D – 68 ShD,
- temperatura rozkładu – 282°C,
- temperatura topnienia – 155°C.

Sposób wytwarzania nanokompozytu polimerowego, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że zdyspergowany nanonapełniacz do homogenizacji z kwasem poli(3-hydroksymasłowym) będącym matrycą polimerową stosuje się w ilości 3% mas. Uzyskany nanokompozyt polimerowy charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – 25,85 MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – 2,05%,
- twardość Shore'a D – 68 ShD,
- temperatura rozkładu – 281°C,
- temperatura topnienia – 153°C.

Nowy nanokompozyt polimerowy przeznaczony jest do zastosowania do produkcji biodegradowalnej agrowłókniny.

