

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239496**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427460**

(22) Data zgłoszenia: **18.10.2018**

(51) Int.Cl.

**C08L 63/00 (2006.01)**

**C08K 9/00 (2006.01)**

(54) **Chemoutwardzalny kompozyt polimerowy z napelniaczem naturalnym  
i sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**20.04.2020 BUP 09/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**06.12.2021 WUP 36/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DANUTA MATYKIEWICZ, Poznań, PL**

**OLGA MYSIUKIEWICZ, Witaszyce, PL**

**MATEUSZ BARCZEWSKI, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Marcin Walkowiak**

**PL 239496 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest chemoutwardzalny kompozyt polimerowy zawierający jako osnowę żywicę epoksydową lub żywicę poliestrową, włókna wzmacniające, środki pomocnicze i napełniacz naturalny powstający jako odpad podczas przetwarzania nasion.

Polimerowe tworzywa chemoutwardzalne ulegają procesowi usieciowania (utwardzania) w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy monomerem a czynnikiem utwardzającym (sieciującym), tak zwanym utwardzaczem. Utwardzacze ze względu na swoją strukturę mogą wchodzić w reakcje z czynnymi grupami funkcyjnymi wielkocząsteczkowych polimerów. Proces utwardzania może zachodzić w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a tworzywa chemoutwardzalne występują w postaci cieczy, ciał stałych lub past.

Makuch Iniany lub inaczej zwany wytlók Iniany to produkt odpadowy powstający podczas przetwarzania nasion Inu, najczęściej w celu uzyskania oleju Inianego poprzez tłoczenie. Ze względu na dużą zawartość łatwo przyswajalnego białka stosowany jest najczęściej jako pasza dla zwierząt lub środek dietetyczny. Zawartość białka w makuchach Inianych to ok. 32%. Jak podaje Carter, J. F w (*Cereal Foods World*, 1993, 38, 753–759) wytlók Iniany po procesie tłoczenia na zimno może zawierać nawet od 12 do 15% oleju.

Kompozyty polimerowe to materiały, które zbudowane są najczęściej z osnowy w postaci polimeru oraz cząstek wzmacniających, którymi mogą być, długie lub krótkie włókna, ziarna czy proszki.

W literaturze jako naturalne materiały wzmacniające stosowane do wytwarzania kompozytów polimerowych podaje się m.in. włókna Inu, konopi, juty, sizalu, słomę, włókna drzewne i bananowe, łuski ryżu, pszenicy, jęczmienia, owsa, żyta, trzcinę cukrową (S. Taj, M.A. Munawar, S. Khan, *Proc. Pakistan Acad. Sci.* 2007, 44, 129–144.). Przykładem napełniaczy naturalnych powstających jako odpad podczas przetwarzania nasion zastosowanych do wytworzenia chemoutwardzalnych kompozytów polimerowych są łuski ryżu, kukurydzy i łupiny kokosa, które opisano w dokumentacji patentowej US6051635A. Dla kompozytów na osnowie żywic epoksydowych stosuje się często łuski gryki, co ujawnia np. opis JP2006070681A, proszek z łusek ryżu – KR100798643B1 czy rozdrobnione łupiny kokosa – JPH0994887A. Dla kompozytów na osnowie żywic poliestrowych zastosowanie znajdują łuski ryżu co opisano w dokumentacjach JP2007246624A; KR100443275B1 czy US20040235983A1.

W stanie techniki znane jest też zastosowanie epoksydowanego oleju sojowego, epoksydowanego oleju słonecznikowego czy epoksydowanego oleju Inianego do wytworzenia nanokompozytów epoksydowych o wysokiej wytrzymałości, takie rozwiązanie ujawniono w opisie CN103183923A.

Z opisu wynalazku CN106866951A znany jest skład szpachlówki samochodowej na bazie żywicy poliestrowej zawierającej od 5–10% oleju z nasion Inu. Z innego opisu CN106810971A w stanie techniki znana jest również metoda przygotowania i receptura farby emulsyjnej z zawartością oleju z nasion Inu. A opis patentowy CN105255426A ujawnia recepturę kleju na bazie żywicy epoksydowej modyfikowanej nienasyconym kwasem tłuszczowym, nanometrycznym proszkiem azotku boru, nanometrycznym proszkiem aluminium i utlenionym olejem z nasion Inu.

Z polskiego opisu patentowego P.422122 znany jest w stanie techniki termoplastyczny kompozyt polimerowy z napełniaczem odpadowym naturalnym pochodzącym z przemysłu rolno-spożywczego w postaci rozdrobnionych makuchów Inianych oraz sposób jego wytworzenia.

Rozdrobnione makuchy Iniane jako napełniacz kompozytów polimerowych chemoutwardzalnych nie znajdowały zastosowania w produkcji takich kompozytów z tego chociażby powodu, że wprowadzanie do ciekłego polimeru chemoutwardzalnego napełniaczy naturalnych w postaci pochodnych nasion lub włókien roślinnych niesie ze sobą istotne problemy technologiczne takie jak np.:

- brak kompatybilności (mieszalności) z osnową polimerową,
- sedymentację napełniacza,
- powstawanie aglomeratów czy rozwarstwianie się utwardzonego już kompozytu,
- brak możliwości zautomatyzowania procesu produkcji.

Ponadto należy też uwzględnić cenę i dostępność tych materiałów, która związana jest głównie z przestrzenią upraw. Dlatego też, nie wszystkie napełniacze naturalne mogą być z powodzeniem stosowane dla kompozytów chemoutwardzalnych. W odróżnieniu od termoplastycznych kompozytów z makuchami Inianymi, gdzie oddziaływania pomiędzy polimerem a osnową są głównie fizyczne w przypadku polimerów chemoutwardzalnych można spodziewać się oddziaływań chemicznych pomiędzy składnikami kompozytu. Rozdrobnione makuchy Iniane mogą zawierać w swoim składzie do 30% oleju

lnianego, który może wiązać się z chemoutwardzalną żywicą a co za tym idzie tworzyć kompozyt z dobrze zdyspergowanym napelniaczem naturalnym.

Dodatkowo istotną nowością w proponowanym rozwiązaniu jest możliwość wytworzenia hybrydowego kompozytu z napelniaczem naturalnym w postaci zarówno włókien (np. lnianych) jak i cząsteczek w postaci proszku (makuchy lniane). Przedstawiony sposób otrzymywania chemoutwardzalnego kompozytu w odróżnieniu od materiałów termoplastycznych nie wymaga stosowania podwyższonej temperatury w celu umożliwienia łączenia się cząsteczek polimeru z napelniaczem naturalnym. W przypadku kompozytów chemoutwardzalnych napelniacz naturalny może być bezpośrednio dozowany do ciekłej żywicy, a zastosowany środek utwardzający w postaci amin, nie wymaga podwyższonej temperatury do zainicjowania procesu utwardzania. Dlatego też, kompozyt może być wytwarzany w temperaturze otoczenia co znacznie obniży koszty jego produkcji. Ponadto w odróżnieniu od tworzyw termoplastycznych ze względu na to, iż żywice występują głównie w postaci ciekłej przedstawiana kompozycja z makuchami lnianymi może być stosowana do przetwarzania metodami ręcznymi jak również, metodą infuzji, metodą natryskiwania oraz wtrysku podciśnieniowego tzw. RTM (Resin Transfer Molding). Należy również podkreślić iż w przypadku tworzyw termoplastycznych po wprowadzeniu napelniacza w postaci makuchów lnianych zaobserwowano efekt plastyfikacji. Natomiast w przypadku tworzyw chemoutwardzalnych zaobserwowano, że wprowadzone rozdrobnione makuchy lniane mogą działać jako wzmocnienie i poprawiać sztywność żywic epoksydowych czy też poliestrowych.

Struktura nasiona lnu składa się z osłonki nasiennej, zarodka, bielma i materiału magazynującego. Około 41% stanowi olej lniany, 28% błonnik inaczej zwany włóknom pokarmowym, 20% białko, 7% wilgoć i 4% popiół. Włókna pokarmowe błonnika zbudowane są przede wszystkim z celulozy i ligniny, które mogą działać jako wzmocnienie w kompozytach polimerowych.

W rozwiązaniu według wynalazku w kategorii sposobu nawiązano do najczęściej występujących problemów przy wytwarzaniu kompozytów z napelniaczami naturalnymi. Metoda wytworzenia chemoutwardzalnego kompozytu z napelniaczem w postaci rozdrobnionych makuchów lnianych pozwala wytworzyć materiał z dobrze zdyspergowanym przyjaznym dla środowiska napelniaczem naturalnym. Otrzymany zgodnie z wynalazkiem chemoutwardzalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się korzystnymi właściwościami termomechanicznymi. Ponadto wprowadzenie taniego napelniacza naturalnego pozwoli zredukować cenę wytworzonego materiału.

Istotą wynalazku jest chemoutwardzalny kompozyt polimerowy z napelniaczem naturalnym powstającym jako odpad podczas przetwarzania nasion, który w swoim składzie zawiera jako osnowę żywicę epoksydową, włókna wzmacniające, środki pomocnicze i napelniacz naturalny. Przy czym napelniacz naturalny stanowiący od 1 do 10% masowych w stosunku do polimeru stanowią rozdrobnione makuchy lniane jako odpad powstający podczas procesu przetwarzania nasion w ilości 100% masowych napelniacza.

Istotą wynalazku jest także sposób wytwarzania chemoutwardzalnego kompozytu polimerowego z napelniaczem naturalnym powstającym jako odpad podczas przetwarzania nasion obejmuje proces rozdrobnienia mechanicznego makuchów lnianych i ich separację, korzystnie poprzez zastosowanie separatora sitowego, do cząstek wielkości frakcji w zakresie od 0,1 mm do 5 mm.

Przygotowany w ten sposób napelniacz w postaci rozdrobnionych i poddanych separacji makuchów lnianych miesza się z polimerem chemoutwardzalnym w postaci ciekłej (tj. żywicą epoksydową). Przy czym zawartość napelniacza stanowi 1–10% masowych w stosunku do polimeru. Mieszanie mechaniczne prowadzi się przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego z prędkością co najmniej 100 obr./min. do maksymalnie 7000 obr./min, korzystnie 1000 obr./min. przez czas od 1 min do 20 min., korzystnie 10 min., aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie tak uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi odgazowania co najmniej przez 5 min., korzystnie przez 15 min. w komorze wyposażonej w pompę próżniową, korzystnie przy użyciu środków odpowietrzających. Po czym z tak wytworzonej kompozycji wykonuje się kompozyty wzmacniane włóknami lub odlewy, które utwardza się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

Proces wytwarzania chemoutwardzalnych kompozytów polimerowych z napelniaczem w postaci rozdrobnionych makuchów lnianych może obejmować również wstępne przygotowanie napelniacza poprzez jego oczyszczanie w rozpuszczalnikach i suszenie w suszarkach komorowych oraz cieplarkach w temperaturze do 120°C, redukując ich zawartość wilgoci do maksymalnej wartości 0,1% mas.

Korzystnym jest aby do homogenicznej mieszaniny uzyskanej w wyniku mieszania napelniacza i polimeru dodać środek utwardzający i mieszać przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością co najmniej 50 obr./min, korzystnie 200 obr./min przez co najmniej 3 min. Wariantowo przewiduje się, że

napelniaacz w postaci rozdrobnionych makuchów lnianych może zostać najpierw wprowadzony do środka utwardzającego i zdyspergowany, a następnie połączony z chemoutwardzalnym polimerem.

Korzystnym jest również, że wytworzoną kompozycję lub kompozyt poddaje się procesowi utwardzania w temperaturze pokojowej przez co najmniej 24 godz. a następnie w temperaturze podwyższonej, korzystnie powyżej 80°C., przez co najmniej 3 godz.

Kompozycja przygotowana według sposobu może zostać zastosowana do wykonania odlewów lub przesycania napelniaaczy włóknistych w procesie laminowania. Jako napelniaacze włókniste można zastosować włókna naturalne, mineralne, szklane lub sztuczne w postaci długiej, ciętej lub tkanin i mat. Jako środki pomocnicze można zastosować, środki przeciw pniące i odpowietrzające zapobiegają tworzeniu się piany i pęcherzyków podczas mieszania katalizatory bądź inhibitory procesu sieciowania oraz środki obniżające palność i barwniki. Wykonane w ten sposób kompozyty utwardza się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej w celu uzyskania korzystnych właściwości mechanicznych i termicznych.

Przedmiot wynalazku opisano w następujących przykładach:

#### **Przykład 1**

Rozrobione makuchy lniane (M) w postaci proszku wprowadza się do małowiskotowej żywicy epoksydowej (E) na bazie bisfenolu A w formie ciekłej w ilości 2,5; 5; i 10% mas. w stosunku do żywicy epoksydowej przy użyciu wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego i miesza z prędkością 500 obr./min przez 5 min, następnie 1000 obr./min przez 5 min. Tak otrzymaną kompozycję poddaje się procesowi odgazowania przez 15 min pod ciśnieniem 0,2 bara, korzystnie przy użyciu środków odpowietrzających. Następnie do mieszaniny dodaje się utwardzacz aminowy (trietylenotetraminę) w ilości 13 części wagowych na 100 części wagowych żywicy, mieszając całą zawartość z prędkością 200 obr./min przez 5 min. Z tak przygotowanej kompozycji wykonano kompozyty wzmacniane włóknami w postaci tkanin lnianych o gramaturze 150 g/m<sup>2</sup> w procesie laminowania (przesycania). W ten sposób metodą ręczną wytworzono kompozyty epoksydowe zawierające 8 warstw włókien lnianych i modyfikowane rozdrobnionymi makuchami lnianymi. Próbkę wytworzonych kompozytów opisano jako: E 2.5M; E 5M; E 10M, odpowiednio do zawartości makuchów lnianych, natomiast próbkę referencyjną oznaczono jako E. Dodatek makuchów lnianych wpłynął na poprawę modułu zachowawczego G' oraz temperaturę zeszklenia próbek E 2.5 M. Wykresy zależności modułu zachowawczego G' oraz tan δ od temperatury przedstawiano na fig. 1 rysunku. Tabela 1 natomiast przedstawia właściwości termomechaniczne otrzymanych kompozytów wyznaczone metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA).

**Tabela 1**

| Nazwa         | G' [MPa]<br>w 30°C | G' [MPa]<br>w 125°C | Tg [°C] | Maks.<br>tan delta |
|---------------|--------------------|---------------------|---------|--------------------|
| <b>E</b>      | 1820               | 134                 | 115     | 0.384              |
| <b>E 2.5M</b> | 1990               | 158                 | 120     | 0.360              |
| <b>E 5M</b>   | 1560               | 68.40               | 110     | 0.424              |
| <b>E 10M</b>  | 1570               | 87.40               | 119     | 0.421              |

#### **Przykład 2**

Rozrobione makuchy lniane (M) w postaci proszku wprowadza się do żywicy epoksydowej (EP) o niskiej lepkości w ilości 2,5% mas. w stosunku do żywicy epoksydowej przy użyciu wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego i miesza z prędkością 500 obr./min przez 5 min, następnie 1000 obr./min przez 5 min. Tak otrzymaną kompozycję poddaje się korzystnemu w skutkach procesowi odgazowania przez 15 min pod ciśnieniem 0,2 bara, korzystnie przy użyciu środków odpowietrzających. Następnie do mieszaniny dodaje się utwardzacz aminowy w ilości 28 części wagowych na 100 części wagowych żywicy, mieszając całą zawartość z prędkością 200 obr./min przez 5 min.

Tak przygotowaną kompozycję zastosowano do wykonania odlewów. Próbkę opisano jako EP 0 i EP 2.5M. Wykresy zależności modułu zachowawczego G' oraz tan δ od temperatury dla badanych materiałów przedstawiano na fig. 2 rysunku. Tabela 2 przedstawia właściwości termomechaniczne otrzymanych kompozytów wyznaczone metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA).

T a b e l a 2

| Nazwa   | G' [MPa]<br>w 30°C | G' [MPa]<br>w 125°C | Tg [°C] | Maks.<br>tan delta |
|---------|--------------------|---------------------|---------|--------------------|
| EP 0    | 1290               | 6.35                | 106     | 1.44               |
| EP 2.5M | 1150               | 6.11                | 104     | 1.33               |

### Zastrzeżenia patentowe

1. Chemoutwardzalny kompozyt polimerowy z napelniaczem naturalnym zawierajacy jako osnove żywice epoksydowe, włókna wzmacniające, środki pomocnicze i napelniaz naturalny **znamienny tym**, że napelniaz naturalny stanowiący 1–10% masowych w stosunku do żywicy, stanowią rozdrobnione makuchy lniane w ilości 100% masowych napelniaacza.
2. Sposób wytwarzania kompozytu określonego zastrz. 1 **znamienny tym**, że w pierwszej kolejności rozdrabnia się mechanicznie makuchy lniane, następnie separuje się je, korzystnie z zastosowaniem separatora sitowego, do cząstek wielkości frakcji w zakresie 0,1 mm do 5 mm, następnie tak przygotowane makuchy lniane w ilości stanowiącej 100% masowych napelniaacza miesza się z polimerem chemoutwardzalnym w postaci ciekłej żywicy epoksydowej, przy czym zawartość napelniaacza stanowi 1–10% masowych w stosunku do polimeru i mieszanie następuje przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego z prędkością co najmniej 100 obr./min. do maksymalnie 7000 obr./min, korzystnie 1000 obr./min. przez czas od 1 min. do 20 min., korzystnie 10 min. a prowadzi je się do uzyskania homogenicznej mieszaniny, następnie tak uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi odgazowania co najmniej przez 5 min., korzystnie przez 15 min. w komorze wyposażonej w pompę próżniową, korzystnie przy użyciu środków odpowietrzających, po czym z tak wytworzonej kompozycji wykonuje się kompozyt wzmacniany włóknami lub odlew, który utwardza się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że przygotowany w procesie rozdrobnienia i separacji napelniaz oczyszcza się w rozpuszczalnikach i suszy w suszarkach komorowych oraz cieplarkach w temperaturze do 120°C, w celu redukcji zawartości wilgoci do maksymalnej wartości 0,1% mas.
4. Sposób według zastrz. 2 i 3 **znamienny tym**, że przygotowany w procesie rozdrobnienia i separacji napelniaz miesza się z polimerem chemoutwardzalnym i dodaje środki pomocnicze w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny.
5. Sposób według zastrz. 2 i 3 **znamienny tym**, że do mieszaniny żywicy epoksydowej z makuchami lnianymi dodaje się środek utwardzający, a następnie miesza przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością co najmniej 50 obr./min., korzystnie 200 obr./min. przez co najmniej 3 min.
6. Sposób według zastrz. 2, 3, 4 albo 5 **znamienny tym**, że wytworzoną kompozycję lub kompozyt poddaje się procesowi utwardzania w temperaturze pokojowej przez co najmniej 24 godziny, a następnie w temperaturze podwyższonej, korzystnie powyżej 80°C., przez co najmniej 3 godziny.

## Rysunki

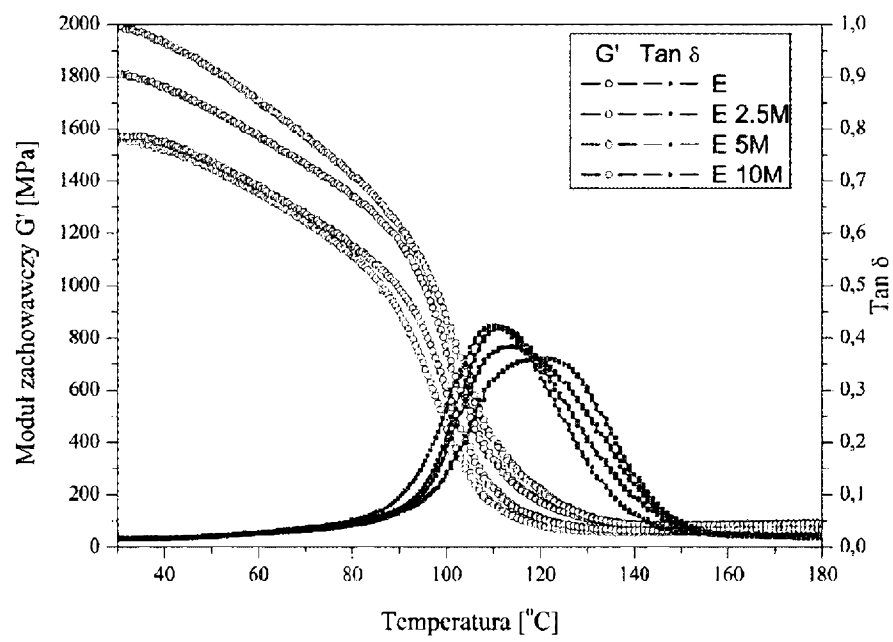


fig.1

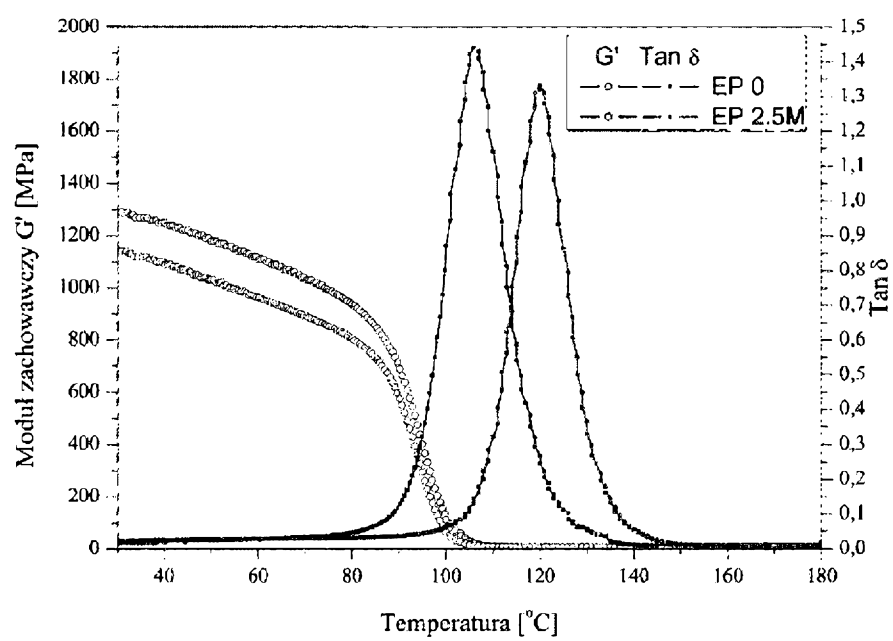


fig. 2