

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243874 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438439**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.16 BUP 03/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.23 WUP 43/2023**

(51) MKP:

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CHEMII PRZEMYSŁOWEJ IMIENIA
PROFESORA IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**REGINA JEZIÓRSKA, Warszawa, PL
IZABELLA LEGOCKA, Warszawa, PL
AGNIESZKA SZADKOWSKA, Warszawa, PL
EWA WIERZBICKA, Warszawa, PL
EWA SPASÓWKA, Warszawa, PL
MAGDALENA ŻUBROWSKA, Łyse, PL
JACEK DZIERŻAWSKI, Warszawa, PL
JAKUB RUCIŃSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Rosińska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Wzmocniona kompozycja poliamidowa

PL 243874 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wzmocniona kompozycja poliamidowa, zawierająca napełniacz hybrydowy w postaci haloizytu modyfikowanego tlenkiem grafenu.

Poliamidy (PA) charakteryzują się dużą wytrzymałością na zginanie, stabilnością termiczną i odpornością na ścieranie oraz stosunkowo dobrymi właściwościami przetwórczymi. Jednak zbyt duża chłonność wilgoci oraz właściwości mechaniczne zmieniające się wraz z zawartością wilgoci znacznie ograniczają ich zastosowanie.

W odpowiedzi na potrzeby rynku tradycyjne tworzywa konstrukcyjne są coraz częściej poddawane modyfikacjom, w wyniku których można otrzymać materiały o z góry zaprojektowanych właściwościach.

W literaturze opisano stosowanie różnego rodzaju napełniaczy do modyfikacji poliamidów w celu otrzymania tworzyw do specjalnych zastosowań. Niewielki dodatek nanonapełniacza, który często pełni również funkcję modyfikatora, przyczynia się do zmiany właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych tych polimerów.

Zastosowanie nanonapełniaczy często związane jest z wieloma problemami. Po pierwsze, nanocząstki są podatne na aglomerację, co prowadzi do zmniejszenia obszaru kontaktu z osnową polimerową i osłabienia oddziaływań międzyfazowych. W sytuacji, gdy materiał kompozytowy jest poddawany obciążeniom, koncentracja naprężeń prowadzi do pęknięcia materiału w obrębie skupisk aglomeratów, co powoduje, że efekt wzmacniającego napełniacza jest niewielki. Gdy aglomeraty są zbyt duże, wówczas wytrzymałość materiału kompozytowego jest mniejsza niż wytrzymałość przed modyfikacją. Po drugie, oddziaływania między napełniaczem i polimerem są słabe. Fizyczne lub chemiczne wiązania na granicy faz mogą zapobiec propagacji pęknięć, zmniejszyć koncentrację naprężeń i wpłynąć na wzajemne przenoszenie naprężeń. Obecnie głównym sposobem poprawienia dyspersji nanocząstek i oddziaływań na granicy faz jest modyfikacja chemiczna powierzchni nanonapełniacza.

Haloizyt (HNT) jest minerałem warstwowym o wzorze $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, należącym do grupy krzemianów. Zawiera liczne naturalne nanorurki (ok. 30%) oraz pakiety płytek o wysokiej wartości współczynnika kształtu. Dzięki takiej budowie HNT wykazuje cechy napełniaczy zarówno warstwowych, jak i rurkowych i może być z powodzeniem użyty do wytwarzania organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych.

Pochodne grafenu mają dużą wytrzymałość mechaniczną, ale także elastyczność, co sprawia, że są idealnym napełniaczem do wytwarzania wysokosprawnych, wielofunkcyjnych kompozytów polimerowych. Jedną z najpopularniejszych pochodnych grafenu jest tlenek grafenu (GO), charakteryzujący się bardzo dobrymi, kontrolowanymi właściwościami mechanicznymi. Ze względu na dużą zdolność do dyspersji, duży moduł sprężystości przy rozciąganiu, dużą wytrzymałość mechaniczną i silną zdolność oddziaływania z łańcuchami polimerowymi (obecność grup funkcyjnych), znajduje szerokie zastosowanie, m.in. w optoelektronice i biomedycynie. Tlenek grafenu wbudowany w osnowę polimerową może znacznie poprawić właściwości mechaniczne, takie jak moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, wydłużenie oraz twardość. Wysoki stopień dyspersji i odpowiednie oddziaływania międzyfazowe odgrywają tu kluczową rolę.

W zgłoszeniu patentowym CN 109762221 (A) przedstawiono sposób otrzymywania kauczuku butadienowo-styrenowego modyfikowanego haloizytem na nośniku z tlenku grafenu. Otrzymany kompozyt charakteryzował się poprawionymi właściwościami mechanicznymi. Haloizyt na nośniku z tlenku grafenu otrzymano przez zmieszanie tlenku grafenu i haloizytu modyfikowanego silanowym środkiem sprzęgającym w dyspersji wodnej, a następnie przemycie i liofilizację osadu.

Wprowadzenie tlenku grafenu i jego pochodnych do PA 6 na etapie polimeryzacji skutkuje zwiększeniem sztywności i poprawą przewodnictwa elektrycznego, co zostało opisane w publikacji Y.X. Pan, Z.Z. Yu, Y.C. Ou, G.H. Hu, A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 1626–1633.

Z kolei w publikacji R. Rehman, C. Dongyu, J. Jie, S. Mo, Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene, *Carbon* 2010, 48, 4309–4314, potwierdzono, że dodatek tlenku grafenu do PA12 na etapie przetwórstwa zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie i udarność.

Z publikacji D. Yuan, B. Wang, L. Wang i in., Unusual toughening effect of graphene oxide on the graphene oxide/nylon 11 composites prepared by in situ melt poly-condensation, *Composites: Part B.* 2013, 55, 215–220 oraz J. Jin, R. Rafiq, Y.Q. Gill, M. Song, Preparation and characterization of high

performance of graphene/nylon nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 2617–2626, znane są również kompozyty PA11 z tlenkiem grafenu charakteryzujące się poprawionymi właściwościami mechanicznymi oraz trybologicznymi.

W zgłoszeniu patentowym CN104672764 (A) przedstawiono sposób otrzymywania kompozytów poli(formaldehydu) i poliamidu z włóknem węglowym, zawierających nanokrzemionkę, tlenek grafenu oraz silan jako środek sprzęgający, charakteryzujących się dobrymi właściwościami izolacyjnymi i dużą stabilnością termiczną.

Dodanie niewielkiej ilości GO do PA11 prowadzi do zmniejszenia współczynnika tarcia w suchych warunkach ślizgowych, a zatem poprawia właściwości trybologiczne i odporność na zużycie takich kompozytów, co zostało opisane w publikacjach D. Yuan, B. Wang, L. Wang, Y. Wang, Z. Zhou, *Composites: Part B*, 2013, **55**, 215 oraz J. Jin, R. Rafiq, Y.Q. Gill, M. Song, *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 2617.

W publikacji R. Rehman, C. Dongyu, J. Jie, S. Mo, *Carbon*, 2010, **48**, 4309 opisano poprawę wytrzymałości na rozciąganie kompozytu PA 12/GO. Autorzy zaobserwowali również, że udarność kompozytu wzrasta do zawartości 0,6% mas. GO, a dalsze jego dodawanie zmniejsza wytrzymałość, co może wynikać z aglomeracji napełniacza.

W innej publikacji (V. Panwar, A. Chattree, K. Pal, *Proc. Eng.* 2017, **216**, 101) dowiedziono, że wprowadzenie 2% mas. krzemianów warstwowych do kompozytu PA66/GO powoduje znaczącą poprawę jego wytrzymałości na rozciąganie i zginanie oraz zwiększenie modułu zachowawczego i temperatury zeszklenia.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.430665 opisano kompozyty poliamidowe z hybrydowym, modyfikowanym tlenkiem grafenu, napełniaczem krzemionkowym. Wadą tego rozwiązania jest stosunkowo mała zawartość tlenku grafenu, która pozwoliłaby uzyskać zadowalające właściwości ślizgowe, jak również konieczność stosowania kompatybilizatora w postaci bezwodnika maleinowego.

Nieoczekiwanie okazało się, że problemy te można rozwiązać stosując wielofunkcyjny modyfikator w postaci haloizytu o budowie warstwowo-rurkowej zawierającego tlenek grafenu. Odpowiednio niewielki dodatek takiego modyfikatora, wprowadzony do poliamidu na etapie przetwórstwa, zmniejsza chłonność wody i przepuszczalność par i gazów poprawiając jednocześnie właściwości mechaniczne (większa wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, także sztywność) oraz termiczne. Dodatkową zaletą rozwiązania jest brak konieczności stosowania kompatybilizatora.

Wzmocniona kompozycja poliamidowa według wynalazku zawiera 96–99,5% masowych poliamidu oraz 0,5–4% masowych haloizytu modyfikowanego tlenkiem grafenu, w ilości wynoszącej od 5 do 30% masowych w przeliczeniu na 100% masowych haloizytu, o powierzchni właściwej od 12 do 20 m²/g i średniej wielkości porów od 16 do 25 nm, otrzymanego z użyciem haloizytu o wielkości cząstek od 85 do 100 nm.

Według wynalazku wzmocniona kompozycja poliamidowa zawiera haloizytowy modyfikator o zawartości tlenku grafenu w ilości wynoszącej korzystnie 15% masowych, w przeliczeniu na 100% masowych haloizytu.

Korzystnie kompozycja poliamidowa według wynalazku zawiera haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu otrzymany z użyciem tlenku grafenu w postaci jednowarstwowych płatków, o wielkości płatka od 0,5 do 5 μm.

Kompozycja poliamidowa według wynalazku zawiera haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu otrzymany korzystnie z użyciem haloizytu o wielkości cząstek od 90 do 95 nm.

Wynalazek rozwiązuje problem zbyt dużej chłonności wilgoci poliamidów zwiększając w ten sposób stabilność ich właściwości mechanicznych i termicznych.

Kompozyty poliamidowe z haloizytem modyfikowanym tlenkiem grafenu wytwarza się w procesie mieszania w stanie stopionym przy użyciu dwuślimakowej wylączarki współbieżnej, podczas którego następuje zmieszanie uplastycznionego tworzywa polimerowego z napełniaczem. Wylączanie prowadzi się w temperaturze 230–260°C, zależnej od rodzaju stosowanego poliamidu, przy szybkości obrotowej ślimaka korzystnie wynoszącej 100–300 min⁻¹. Proces polega na tym, że uprzednio wysuszony poliamid wprowadza się do lejki zasypowego dwuślimakowej wylączarki współbieżnej, a następnie do uplastycznionego polimeru wprowadza się uprzednio wysuszony haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu, korzystnie w postaci proszku, w ilości w od 0,5 do 4% masowych, w przeliczeniu na masę kompozytu.

Kompozycja poliamidowa według wynalazku charakteryzuje się niską chłonnością wilgoci oraz wysoką odpornością termiczną, przy zachowaniu stabilnych właściwości mechanicznych. Charaktery-

zuje ją duża wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, sztywność oraz udarność. Kompozycja przeznaczona jest do stosowania przede wszystkim w przemyśle tekstylnym, maszynowym, motoryzacyjnym i spożywczym, m.in. do produkcji włókien, spadochronów, kół zębatach, łożysk, kordów opon, pokryw silnika i osłon paska rozrzędu.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

W tabelach 1 oraz 2 scharakteryzowano kolejno haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu oraz kompozyty poliamidowe z jego udziałem. Stosowano haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu z użyciem tlenku grafenu w postaci jednowarstwowych płatków, o wielkości płatka od 0,5 do 5 μm , zaś użyty haloizyt charakteryzował się wielkością cząstek od 85 do 100 nm.

Przykład I

99% mas. poliamidu 6 (PA 6) i 1% mas. haloizytu modyfikowanego tlenkiem grafenu (otrzymany z haloizytu o średniej wielkości cząstek 90 nm), zawierającego 15% mas. tlenku grafenu (GO-HNT), powierzchni właściwej 15 m^2/g i wielkości porów 21 nm, dozowano dozownikami masowymi do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów i długości układu uplastyczniającego 33D. Podczas wylączania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wylączarskiej 235°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki 230–240°C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 150 min^{-1} . Po przejściu przez kąpiel wodną materiał zgranulowano.

Przykład II

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie I zastosowano GO-HNT otrzymany z haloizytu o średniej wielkości cząstek 95 nm, zawierający 15% mas. tlenku grafenu (GO), charakteryzujący się powierzchnią właściwą 17 m^2/g i wielkością porów 21 nm.

Przykład III

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie I zastosowano 99% mas. PA 6 i 1% mas. GO-HNT otrzymanego z haloizytu o średniej wielkości cząstek 100 nm, zawierającego 30% mas. GO, charakteryzującego się powierzchnią właściwą 20 m^2/g i wielkością porów 16 nm.

Przykład IV

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie I zastosowano 98% mas. PA 6 i 2% mas. GO-HNT otrzymanego z haloizytu o średniej wielkości cząstek 95 nm, zawierającego 15% mas. GO, charakteryzującego się powierzchnią właściwą 17 m^2/g i wielkością porów 21 nm.

Przykład V

97% mas. PA 6, 3% mas. GO-HNT otrzymanego z haloizytu o średniej wielkości cząstek 80 nm, zawierającego 5% mas. GO, charakteryzującego się powierzchnią właściwą 12 m^2/g i wielkością porów 25 nm, dozowano dozownikami masowymi do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów i długości układu uplastyczniającego 51D. Podczas wylączania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wylączarskiej 235°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki 230–240°C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 100 min^{-1} . Po przejściu przez kąpiel wodną materiał zgranulowano.

Przykład VI

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie V zastosowano poliamid 66 (PA 66).

Tabela 1. Charakterystyka haloizytu modyfikowanego tlenkiem grafenu (GO-HNT)

Średnia wielkość cząstek HNT [nm]	Zawartość GO w HNT [% mas.]	Powierzchnia właściwa BET [m^2/g]	Średnia wielkość porów [nm]
85	5	12	25
90	15	15	21
95	15	17	21
100	30	20	16

Tabela 2. Właściwości PA i kompozytów PA/GO-HNT; stan suchy

Właściwości	PA6	P66	Przykład					
			I	II	III	IV	V	VI
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	56	75	70	74	72	76	74	105
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	87	82	114	118	115	100	120	120
Moduł sprężystości przy rozciąganiu [MPa]	2800	3120	3080	3140	3310	3190	3300	3700
Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]	2200	2300	2925	2960	2855	2500	3030	3100
HDT [°C]	49	59	52	53	53	56	58	69
Temperatura początku rozkładu $T_{10\%}$ [°C]	404	405	408	406	409	406	410	412
Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu T_{max} [°C]	448	456	467	468	463	459	460	472
Chłonność wody [%]	3,7	2,8	2,0	1,6	2,2	2,2	2,0	1,4

Zastrzeżenia patentowe

1. Wzmocniona kompozycja poliamidowa, **znamienna tym**, że zawiera 96–99,5% masowych poliamidu oraz 0,5–4% masowych haloizytu modyfikowanego tlenkiem grafenu, w ilości wynoszącej od 5 do 30% masowych w przeliczeniu na 100% masowych haloizytu, o powierzchni właściwej od 12 do 20 m²/g i średniej wielkości porów od 16 do 25 nm, otrzymanego z użyciem haloizytu o wielkości cząstek od 85 do 100 nm.
2. Kompozycja poliamidowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera haloizytowy modyfikator o zawartości tlenku grafenu w ilości wynoszącej 15% masowych, w przeliczeniu na 100% masowych haloizytu.
3. Kompozycja poliamidowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu otrzymany z użyciem tlenku grafenu w postaci jednowarstwowych płatków, o wielkości płatka od 0,5 do 5 μm.
4. Kompozycja poliamidowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera haloizyt modyfikowany tlenkiem grafenu otrzymany z użyciem haloizytu o wielkości cząstek od 90 do 95 nm.