

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243666 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431294**

(22) Data zgłoszenia: **2019.09.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.04.06 BUP 07/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.25 WUP 39/2023**

(51) MKP:

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MATEUSZ BARCZEWSKI, Poznań, PL

DANUTA MATYKIEWICZ, Poznań, PL

OLGA MYSIUKIEWICZ, Witaszyce, PL

(74) Pełnomocnik:

Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

**Sposób modyfikacji polilaktydu i jego kompozytów przy użyciu żywic
siloksanowo-silseskwioxanowych**

PL 243666 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji polilaktydu i jego kompozytów przy użyciu żywic siloksanowo-silsekwioksanowych.

Polilaktyd (PLA) jako polimer biodegradowalny stosowany jest głównie do wytwarzania opakowań lub wyrobów jednorazowych i półtrwałych. Zastosowanie polilaktydu jako materiału konstrukcyjnego lub o podwyższonej odporności termicznej wymaga jego modyfikacji poprzez zastosowanie różnego typu reaktywnych lub niereaktywnych związków chemicznych. Silsekwioksany to związki hybrydowe o różnorodnej budowie strukturalnej opisywane ogólnym wzorem $(RSiO_{1,5})_n$, gdzie R oznacza atom wodoru lub grupy funkcyjne przyłączone do krzemowo-tlenowego rdzenia. Związki te charakteryzują się zazwyczaj wysoką stabilnością termiczną, a przyłączone reaktywne lub niereaktywne grupy funkcyjne umożliwiają łączenie ich z innymi materiałami. Silsekwioksany o nieuporządkowanej strukturze sieci określane są również jako żywice silsekwioksanowe lub siloksanowo-silsekwioksanowe.

W opisie patentowym PL 222441 B1 przedstawiono sposób otrzymywania żywic siloksanowo-silsekwioksanowych zawierających organiczne grupy funkcyjne. Według wynalazku żywice siloksanowo-silsekwioksanowe zawierające reaktywne grupy funkcyjne o różnych właściwościach mogą pełnić rolę napełniacza zdolnego oddziaływać z polimerami organicznymi poprzez wytworzenie wiązań kowalencyjnych. Również wynalazek PL 222442 B1 opisuje żywice siloksanowo-silsekwioksanowe oraz sposób ich otrzymywania. W polskim zgłoszeniu patentowym numer PL 422797 przedstawiono sposób wytwarzania kompozytów na podstawie poliolefin polegający na zmieszaniu homopolimeru etylenu lub polipropylenu w ilości 60–80 części mas. z żywicą siloksanowo-silsekwioksanową w ilości 20–40 części mas. i dalszym przetwarzaniu w wyciągarkę. Również zgłoszenie patentowe PL 422798 opisuje kompozyty na podstawie poliolefin, które zawierają: 90–99 części mas. homopolimerów etylenu lub propylenu, 1–10 części mas. żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej. Natomiast opis patentowy US20060127583A1, ujawnia metodę zwiększenia właściwości barierowych na powierzchni polimerów z zastosowaniem środków zawierających krzem. Według wynalazku wielościenne oligomeryczne silsekwioksan (POSS), dodaje się do polimerów, a następnie utlenia powierzchniowo *in situ*, tworząc warstwę na ich powierzchni. Określone w wynalazku polimery to głównie polietylen, polipropylen, poliamid, poli(tereftalan etylenu) oraz polimery na bazie celulozy i kwasu polimlekowego. W pracy Song L. i innych (*Thermochemica Acta* 2012, 527, 1–7) opisano wpływ trisilanolu butylu-POSS na właściwości termiczne polilaktydu o zmniejszonej palności.

Wynalazek US8044134B2 przedstawia kompozycję żywicy kwasu polimlekowego, w składzie której oprócz polilaktydu wyróżnia się żywicę poliwęglanową i przedłużacz łańcucha zawierający grupę aminową i związek na bazie siloksanu podstawiony grupą aminową lub kopolimer na bazie poliolefiny podstawiony grupą aminową. Wynalazek PL 217738 B1, przedstawia sposób modyfikacji właściwości polilaktydu lub kompozycji zawierającej poliaktyd polegający na zmieszaniu go z poli(glikolem propylenu) lub poli(tlenkiem propylenu) w stanie stopionym lub w roztworze. Natomiast w patencie PL 226878 B1 opisano sposób otrzymywania kopolimeru polilaktyd/chityna polegający na estryfikacji chityny kwasem mlekowym w środowisku kwasu metanosulfonowego. Artykuł naukowy autorstwa H. Zhou i innych (*Mater. Chem. Front.*, 2017, 1, 212), przedstawia przegląd kompozytów na podstawie PLA modyfikowanych silsekwioksanami z grupami aminowymi oktawinyłowymi i innymi. Wprowadzenie silsekwioksanu (POSS) w postaci klatki spowodowało poprawę sztywności i właściwości termomechanicznych kompozytów na podstawie polilaktydu. Znane jest również w stanie techniki polskie zgłoszenie patentowe P.426847 dotyczące sposobu zwiększenia stabilności termomechanicznej polilaktydu albo jego kompozytów poprzez zastosowanie rozdrobnionej skały bazaltowej w postaci pyłu lub proszku.

W stanie techniki znany jest także sposób modyfikacji polilaktydu poprzez zmieszanie PLA z silsekwioksanami, które mogą zawierać w swej chemicznej strukturze grupy epoksydowe (np. podstawniki T-20 i T-22) – „Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications”, H. Zhou, Q. Ye, J. Xu, *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1, 212–230 (dalej jako D1). W publikacji tej odniesiono się do prac, w których stosowano silsekwioksany z podstawnikami aminowymi, oktaizobutyłowymi szczepionymi bezwodnikiem maleinowym i stereokompleksami zawierającymi silsekwioksany. Rozwiązanie według wynalazku ma służyć stabilizacji polilaktydu oraz oddziaływaniu jako przedłużacz łańcucha zapobiegający degradacji hydrolitycznej i procesowej. Żywice siloksanowo-silsekwioksanowe stanowią odrębną grupę materiałów, które o ile w budowie chemicznej i metodzie syntezy zbliżone są do silsekwioksanów, to ich koszty wytworzenia są znacząco niższe. Nade wszystko jednak należy wskazać, że prace we wskazanej wyżej publikacji D1 skupiały się na uzyskaniu efektów

zwiększenia stopnia krystaliczności polimeru, a nie jego stabilizacji. Ponadto w opracowaniu nie rozpatrywano jednoczesnego użycia silseskwioksanów z podstawnikami epoksydowymi mogącym oddziaływać jako przedłużacz łańcucha PLA, bez i w obecności napełniaczy nieorganicznych, co stanowi również przedmiot wynalazku.

Z opisu patentowego PL222441 B1 znana jest także możliwość wprowadzenia żywic siloksanowo-silseskwioksanowych jako napełniaczy zdolnych do oddziaływania z polimerami organicznymi poprzez wytworzenie wiązań kowalencyjnych. W zaproponowanym rozwiązaniu opisanym w PL222441 B1, żywice są rozpatrywane jako napełniacz, zatem element stanowiący wzmocnienie czy też zawadę przestrzenną, wpływający przez swoją obecność na strukturę i właściwości polimeru, a ich reaktywność jest jedynie dodatkową cechą. Użycie żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej w rozwiązaniu według wynalazku następuje w roli modyfikatora wbudowującego się w łańcuch polilaktydu i zwiększający jego masę cząsteczkową, obniżaną poprzez niekorzystne warunki procesowe lub obecność napełniacza. Istotą zaproponowanego rozwiązania jest zatem uzyskanie określonych cech funkcjonalnych w złożonym układzie i zdefiniowanych warunkach przetwórstwa, a nie oddziaływanie związku jako samostanowiącego wzmocnienia kompozytu.

Dobór odpowiedniego stopnia funkcjonalizacji żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej przy użyciu grup epoksydowych umożliwił uzyskanie określonych efektów stabilizujących PLA, nie jest ponadto oczywiste i nie wynika z możliwego prostego zaimplementowania znanych w stanie techniki rozwiązań.

W stanie techniki nie ustalono występowania żywic siloksanowo-silseskwioksanowych sfunkcjonalizowanych grupami epoksydowymi zarówno o strukturze z otwartą lub zamkniętą klatką krzemowo-tlenową, jako modyfikatorów właściwości polilaktydu, dlatego też podjęto prace badawcze w tej tematyce.

Istotą wynalazku jest sposób modyfikacji polilaktydu i jego kompozytów przy użyciu żywic siloksanowo-silseskwioksanowych. W sposobie tym do polilaktydu, bądź jego kompozytów, wprowadza się modyfikator zawierający żywice siloksanowo-silseskwioksanowe. Żywice siloksanowo-silseskwioksanowe natomiast w swej strukturze chemicznej zawierają grupy epoksydowe w ilości od 0,05% do 70% masowych w stosunku do polimeru. Modyfikator zawiera w swym składzie do 100% masowych żywic siloksanowo-silseskwioksanowych. Nadto modyfikator zawierający żywicę siloksanowo-silseskwioksanową w postaci cieczy lepkosprężystej albo ciała stałego wprowadza się do osnowy polilaktydowej w procesie mieszania w stanie stopionym z zastosowaniem maszyn technologicznych wyposażonych w ślimakowy układ uplastyczniający. Temperatura tego procesu mieści się w zakresie od 100°C do 300°C, a prędkość obrotowa ślimaka bądź ślimaków od 5 do 300 obr./min. Dopuszcza się również przeprowadzenie procesu mieszania w tych warunkach z zastosowaniem innych maszyn technologicznych, takich jak: walcarki, gniotowniki periodyczne i prasy, w tym mechaniczne i hydrauliczne. Alternatywnie do polilaktydu wprowadza się modyfikator zawierający żywicę siloksanowo-silseskwioksanową w postaci cieczy lepkosprężystej albo ciała stałego podczas mieszania kompozycji w roztworze oraz przeprowadza się mieszanie z zastosowaniem mieszadła mechanicznego w zakresie prędkości obrotowej od 20 obr./min do 20000 obr./min bądź z zastosowaniem homogenizatora ultradźwiękowego, w czasie od 1 minuty do 2 godzin, a następnie odparowuje się rozpuszczalnik, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

Wyjątkowo korzystnym jest kiedy modyfikator zawierający żywicę siloksanowo-silseskwioksanową wprowadza się do polilaktydu wraz z innymi nukleującymi środkami pomocniczymi lub napełniaczami nieorganicznymi, w szczególności: glinokrzemianami warstwowymi, pyłem bazaltowym, wermikulitem, węglanem wapnia, talkiem, włóknami szklanymi i bazaltowymi; jak również napełniaczami bazującymi na węglu, w szczególności: włóknami węglowymi, fullerunami, nanorurkami węglowymi, grafenem, tlenkiem grafenu, sadzą oraz grafitem.

Przygotowane według sposobu kompozycje zawierające w swoim składzie polilaktydy i żywice siloksanowo-silseskwioksanowe wykorzystuje się do wytworzenia granulatu, przemiatu lub roztworu, z których formuje się gotowe wyroby o określonym kształcie przy użyciu technik wtryskiwania, natryskiwania, prasowania, walcowania, termoformowania lub odlewania.

Sposób charakteryzuje się tym, że jako modyfikatory stosuje się żywice siloksanowo-silseskwioksanowe sfunkcjonalizowane grupami epoksydowymi. W odróżnieniu od powszechnie stosowanych silseskwioksanów o w pełni skondensowanej klatce krzemowo-tlenowej stosowanie żywic siloksanowo-silseskwioksanowych z reaktywnymi grupami epoksydowymi jest znacznie tańsze i ekonomicznie

korzystne oraz umożliwia przeprowadzenie modyfikacji osnowy termoplastycznego polilaktydu i rozwiązanie następujących problemów technologicznych charakterystycznych dla materiałów biodegradowalnych takich jak:

- skłonność do występowania degradacji hydrolitycznej w trakcie przetwórstwa w stanie stopionym,
- niska stabilność termomechaniczna,
- brak mieszalności modyfikatorów z osnową polimerową,
- brak adhezji pomiędzy cząstkami napełniacza a osnową polimerową.

Ponadto ze względu na dwa stany skupienia ciekły i stały w jakim występują zastosowane w wyalazku żywice siloksanowo-silsekwioksanowe umożliwia stosowanie ich jako napełniaczy reaktywnych podczas procesów polimeryzacji. Największa efektywność wpływająca na możliwości aplikacyjne żywic siloksanowo-silsekwioksanowych, w przypadku modyfikacji PLA wynika z synergizmu oddziaływania na osnowę polimerową przy zastosowaniu z innymi modyfikatorami, takimi jak nukleanty heterogeniczne czy napełniacze nieorganiczne.

Sposób w przykładzie realizacji przedstawiono przy pomocy rysunku, na którym fig. 1 obrazuje strukturę zastosowanej żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej sfunkcjonalizowanej grupami epoksydowymi z niecałkowicie skondensowaną klatką krzemowo-tlenową (iBZS); fig 2 pokazuje zestawienie pomiarów reologicznych PLA, kompozytów PLA-20% BP, bez i z modyfikacją za pomocą 1% mas. żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej iBZS, a fig. 3 prezentuje strukturę zastosowanej żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej sfunkcjonalizowanej grupami epoksydowymi z całkowicie skondensowaną klatką krzemowo-tlenową (ZS).

Przykład 1

Kompozyt polilaktydowy na osnowie PLA napełniony 20% mas. pyłu bazaltowego (BP) o wielkości cząstek poniżej 50 μm poddano modyfikacji przy użyciu żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej sfunkcjonalizowanej grupami epoksydowymi z niecałkowicie skondensowaną klatką krzemowo-tlenową oznaczoną skrótem iBZS, o zawartości grup epoksydowych 0,0015 mol/g. Zastosowanie iBZS miało na celu przereagowanie z osnową poliestrową ulegającą degradacji hydrolitycznej w trakcie przetwórstwa w stanie stopionym na skutek zawartości resztkowej wilgoci w pyłe bazaltowym. Efekt oddziaływania związany był z tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi umiejscowionymi na końcach łańcuchów PLA ulegającego degradacji a grupami epoksydowymi zawartymi w iBZS. Wzór zastosowanego związku iBZS przedstawiono na fig. 1. Kompozycje fizyczne granulatu polimerowego wraz z modyfikatorem o stężeniu 1% mas. mieszono z zastosowaniem mieszalnika szybkoobrotowego w czasie 5 min, z prędkością obrotową 2000 obr./min. Przed procesem wytłaczania, tworzywo oraz modyfikatory suszono w temperaturze 50°C przez 24 godziny. Następnie realizowano proces mieszania w stanie stopionym przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o średnicy ślimaków $D=16$ mm i stosunku $L/D=24$. Zastosowano następujące parametry procesu wytłaczania: prędkość obrotowa ślimaków 100 obr./min; maksymalna temperatura układu uplastyczniającego, mierzona na głowicy 190°C. Wytłoczone poddano granulacji po ochłodzeniu swobodnym w powietrzu. Przygotowany w ten sposób kompozyt poddano analizie reologicznej w celu oceny efektu oddziaływania iBZS na osnowę polimerową. Pomiarów wykonano przy użyciu reometru rotacyjnego wyposażonego w układ płytek równoległych o średnicy 25 mm oraz przy zastosowanej szczelinie pomiarowej 1 mm. Materiał w postaci granulatu, po wcześniejszym wysuszeniu w komorowej suszarce próżniowej w temperaturze 60°C i czasie 24 godzin poddano analizie reologicznej w trybie oscylacji. Pomiarów wykonywano w zakresie liniowej lepkości (LVE) przy amplitudzie odkształceń 1% i zakresie częstości kątovej 0,5–500 s^{-1} . Wyniki pomiarów przedstawiono na fig. 2. Wykazano, że dodatek 1% mas. iBZS pozwolił na zniwelowanie efektu spadku lepkości materiału kompozytowego (PLA + 20% BP) spowodowanego obecnością napełniacza oraz efektami degradacyjnymi zachodzącymi w osnowie polimerowej. Lepkość zespolona kompozytu PLA + 20% BP + 1% iBZS była wyższa od wartości zarejestrowanych dla materiału niemodyfikowanego, co świadczy o ograniczeniu negatywnych skutków oddziaływania napełniacza nieorganicznego. Próbkę po kondycjonowaniu w temperaturze pokojowej w czasie 7 dni poddano analizie właściwości termomechanicznych metodą oznaczenia temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT) zgodnie z normą PN-EN ISO 75-1:2013-06. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wartość HDT dla niemodyfikowanego PLA wyniosła 56°C, dodatek 20% BP + 1% iBZS spowodował wzrost HDT do 75°C.

Przykład 2

Polilaktyd (PLA), poddano modyfikacji przy użyciu 1% mas. żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej sfunkcjonalizowanej grupami epoksydowymi z całkowicie skondensowaną klatką krzemowo-tlenową oznaczoną skrótem ZS, o zawartości grup epoksydowych 0,002 mol/g. Wzór zastosowanego związku przedstawiono na fig. 3. Kompozycje fizyczne granulatu polimerowego wraz z ZS mieszano z zastosowaniem mieszalnika szybkoobrotowego w czasie 5 min. i prędkości obrotowej 2000 obr./min. Przed procesem wytłaczania, mieszaninę fizyczną polimeru wraz z modyfikatorem ZS suszono w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Następnie kompozycje mieszano w stanie stopionym przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o średnicy ślimaków $D=16$ mm i stosunku $L/D=24$. Zastosowano następujące parametry procesu wytłaczania: wartość prędkości obrotowej 100 obr./min, maksymalna temperatura głowicy 190°C. Wytłoczony granulowano po ochłodzeniu swobodnym w powietrzu. Następnie znormalizowane próbki do badań kształtowano w procesie wtryskiwania przy użyciu wtryskarki przy zastosowaniu następujących parametrów: temperatura formy 120°C, czas chłodzenia 60 s, ciśnienie wtryskiwania 72 MPa, prędkość wtryskiwania 75 mm/min. Próbki po kondycjonowaniu w temperaturze pokojowej w czasie 7 dni poddano analizie właściwości termomechanicznych metodą oznaczenia temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT) zgodnie z normą PN-EN ISO 75-1:2013-06. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wartość HDT dla niemodyfikowanego PLA wyniosła 56°C, dodatek 1% mas. ZS spowodował wzrost HDT do 59°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji polilaktydu i jego kompozytów przy użyciu żywic siloksanowo-silseskwioksanowych **znamienny tym**, że do polilaktydu bądź jego kompozytów wprowadza się modyfikator zawierający żywice siloksanowo-silseskwioksanowe, które zawierają w swej strukturze chemicznej grupy epoksydowe w ilości od 0,05% do 70% masowych w stosunku do polimeru, przy czym zastosowany modyfikator zawiera w swym składzie do 100% masowych żywic siloksanowo-silseskwioksanowych, przy czym modyfikator zawierający żywice siloksanowo-silseskwioksanową w postaci cieczy lepkosprężystej albo ciała stałego wprowadza się do osnowy polilaktydowej w procesie mieszania w stanie stopionym z zastosowaniem maszyn technologicznych wyposażonych w ślimakowy układ uplastyczniający w temperaturze od 100°C do 300°C i prędkości obrotowej ślimaka bądź ślimaków od 5 do 300 obr./min; nadto do polilaktydu wprowadza się modyfikator zawierający żywice siloksanowo-silseskwioksanową w postaci cieczy lepkosprężystej albo ciała stałego podczas mieszania kompozycji w roztworze oraz przeprowadza się mieszanie z zastosowaniem mieszadła mechanicznego w zakresie prędkości obrotowej od 20 obr./min do 20000 obr./min bądź z zastosowaniem homogenizatora ultradźwiękowego, w czasie od 1 minuty do 2 godzin, a następnie odparowuje rozpuszczalnik, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że modyfikator zawierający żywice siloksanowo-silseskwioksanową wprowadza się do polilaktydu wraz z innymi nukleującymi środkami pomocniczymi lub napełniaczami nieorganicznymi, w szczególności: glinokrzemianami warstwowymi, pyłem bazaltowym, wermikulitem, węglanem wapnia, talkiem, włóknami szklanymi i bazaltowymi; jak również napełniaczami bazującymi na węglu, w szczególności: włóknami węglowymi, fullerunami, nanorurkami węglowymi, grafenem, tlenkiem grafenu, sadzą oraz grafitem.

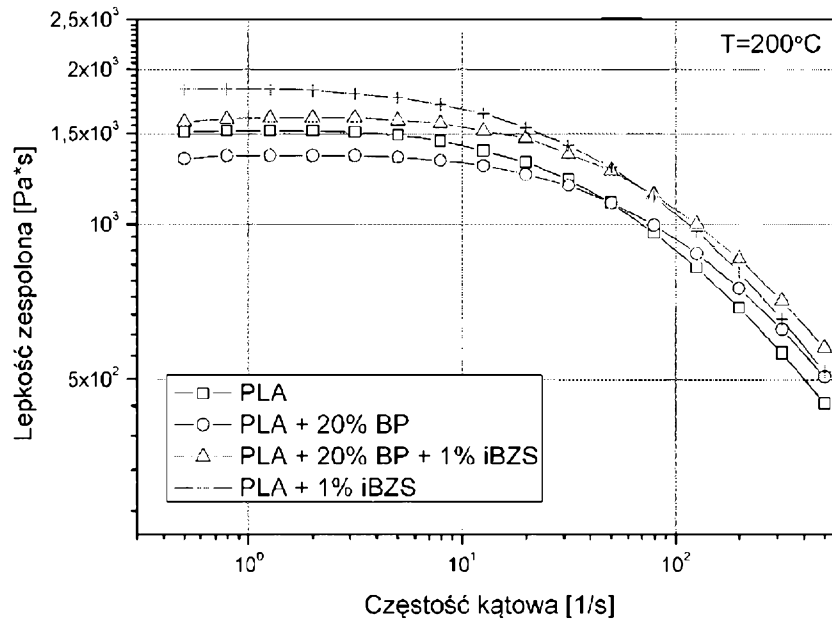


fig. 2

