

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242258 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **430666**

(22) Data zgłoszenia: **2019.07.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.01.25 BUP 02/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.06 WUP 06/2023**

(51) MKP:

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/014 (2018.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**REGINA JEZIÓRSKA, Warszawa, PL
AGNIESZKA SZADKOWSKA, Warszawa, PL
EWA SPASÓWKA, Warszawa, PL
MAGDALENA ŻUBROWSKA, Łyse, PL
JACEK DZIERŻAWSKI, Warszawa, PL
JAKUB RUCIŃSKI, Warszawa, PL
JANUSZ KOLASA, Warszawa, PL
JANUSZ STASIŃSKI, Warszawa, PL
MACIEJ STUDZIŃSKI, Warszawa, PL
KATARZYNA SUWAŁA, Radom, PL
MAREK PANASIUK, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

Jolanta Rosińska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Kompozyty poliamidowe z aerożelowym wypełniaczem hybrydowym

PL 242258 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są kompozyty poliamidowe zawierające napełniacz hybrydowy w postaci aerożelu krzemionkowo-grafenowego.

Poliamidy (PA) są grupą tworzyw konstrukcyjnych charakteryzujących 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 literaturze opisano stosowanie różnego rodzaju napełniaczy do modyfikacji poliamidów w celu otrzymania tworzyw do specjalnych zastosowań. Niewielki dodatek napełniacza, który często pełni również funkcję modyfikatora, przyczynia się do zmiany właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych tych polimerów.

Tlenek grafenu (GO) ze względu na swoje istotne właściwości związane z dobrą zdolnością do dyspersji, dużym modułem sprężystości przy rozciąganiu, dużą wytrzymałością mechaniczną i silną zdolnością wiązania z łańcuchami polimerowymi (obecność grup funkcyjnych), znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle, m.in. optoelektronice i biomedycynie.

W publikacji V Panwar, A Chattree, K Pal, Effect of nanoclay on thermomechanical behaviour of graphene oxide/polymer composites, *Procedia Engineering* 2017, 216, 101–110, przedstawiono kompozyty PA 66/grafen, które modyfikowano nanokrzemianami w celu zwiększenia ich wytrzymałości na rozciąganie i zginanie.

Wprowadzenie tlenku grafenu i jego pochodnych do PA 6 na etapie polimeryzacji skutkuje zwiększeniem sztywności i poprawą przewodnictwa elektrycznego poliamidu, 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 PA 12 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 publikacjach K. Yu, M. Wang, K. Qian, X. Lu, J. Sun, The synergy effect of graphene/SiO₂ hybrid materials on reinforcing and toughening epoxy resin, *Fibers Polym.* 2016, 17 (3), 453–459, oraz Tomar, Sanjiv, Innovative nanotechnology applications in automobiles, *Int. J. Eng. Res. Technol.* 2012, 1 (10), opisano zastosowanie nanonapełniaczy hybrydowych łączących zalety tlenku grafenu i krzemionki (GO-SiO₂). Kompozyty polimerowe z ich udziałem charakteryzowały się poprawionymi właściwościami, w porównaniu z kompozytami zawierającymi tylko GO czy SiO₂, w tym zwiększoną odporność na korozję, mniejszą skłonnością do pęknięcia powierzchni powłok oraz degradacji UV.

W literaturze wskazuje się na wiele zalet wynikających ze stosowania w kompozytach polimerowych aerożeli krzemionkowych. Są to ultralekkie materiały, które ze względu na dużą porowatość, małą gęstość i dużą powierzchnię właściwą charakteryzują się doskonałymi właściwościami izolacyjnymi.

Stwierdzono, że odpowiednio niewielki dodatek napełniacza hybrydowego w postaci aerożelu krzemionkowo-grafenowego, ewentualnie z dodatkiem kompatybilizatora w postaci bezwodnika maleinowego, wprowadzony do poliamidu na etapie przetwórstwa powoduje istotną poprawę właściwości mechanicznych i termicznych polimeru oraz mniejszą chłonność wody. Dodatek kompatybilizatora poprawia wiązanie aktywnych grup tlenowych pochodzących od tlenku grafenu z grupami hydroksylowymi pochodzącymi od krzemionki.

Kompozyty poliamidowe z aerożelowym napełniaczem hybrydowym, ewentualnie zawierające bezwodnik maleinowy, według wynalazku zawierają od 0,1 do 2% masowych, w przeliczeniu na masę kompozytu, aerożelu krzemionkowo-grafenowego, otrzymanego metodą zol-żel.

Korzystnie kompozyty poliamidowe zawierają aerożel krzemionkowo-grafenowy o powierzchni właściwej od 580 do 750 m²/g i średniej wielkości porów od 11 do 18 nm.

Korzystnie kompozyty poliamidowe zawierają aerożel krzemionkowo-grafenowy o zawartości tlenku grafenu od 0,04 do 1% masowych (w przeliczeniu na masę aerożelu), najkorzystniej od 0,08 do 0,8% masowych.

Dla kompozytów poliamidowych według niniejszego wynalazku zwłaszcza korzystny jest aerożel krzemionkowo-grafenowy otrzymany metodą zol-żel, zgodnie z polskim zgłoszeniem patentowym P-421291.

Kompozyty poliamidowe z hybrydowym napełniaczem wytwarza się w procesie wytlączania podczas którego następuje zmieszanie uplastycznionego tworzywa polimerowego z napełniaczem. Wytłaczanie prowadzi się w temperaturze 230–260°C, zależnej od rodzaju stosowanego poliamidu. Proces polega na tym, że uprzednio wysuszony poliamid oraz ewentualnie bezwodnik maleinowy, w ilości od 0,1 do 2% masowych (w przeliczeniu na masę kompozytu), wprowadza się do leja zasypowego dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej, a następnie do uplastycznionego polimeru wprowadza się w postaci bardzo drobnego granulatu aerożel krzemionkowo-grafenowy, w ilości w od 0,1 do 2% masowych (w przeliczeniu na masę kompozytu).

Kompozyty poliamidowe z aerożelem krzemionkowo-grafenowym według wynalazku charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, zwłaszcza dużą odpornością cieplną, wytrzymałością na rozciąganie i zginanie, sztywnością i udarnościami, a także mniejszą chłonnością wody. Przeznaczone są do stosowania przede wszystkim w przemyśle tekstylnym, maszynowym, motoryzacyjnym i spożywczym, m.in. do produkcji włókien, spadochronów, kół zębatych, łożysk, kordów opon, pokryw silnika i osłon paska rozrządu.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

W Tabelach 1, 2, 3 scharakteryzowano kolejno napełniacz hybrydowy w postaci aerożelu krzemionkowo-grafenowego oraz kompozyty poliamidowe z jego udziałem

Przykład I

99,75% mas. poliamidu 6 (PA6) i 0,25% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego, o zawartości tlenku grafenu (GO) 0,36% mas., powierzchni właściwej 610 m²/g i średniej wielkości porów 11,4 nm, dozowano dozownikami masowymi do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów i długości układu uplastyczniającego 33D. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej 235°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki 230–240°C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 150 min⁻¹. Po przejściu przez kąpiel wodną produkt zgranulowano.

Przykład II

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie I zastosowano aerożel krzemionkowo-grafenowy o zawartości GO 0,8% mas., powierzchni właściwej 603 m²/g i średniej wielkości porów 16,7 nm.

Przykład III

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie I zastosowano 99,0% mas. PA6 i 1% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego o zawartości GO 0,24% mas., powierzchni właściwej 624 m²/g i średniej wielkości porów 17,2 nm.

Przykład IV

99,00% mas. poliamidu 6.6 i 0,5% mas. bezwodnika maleinowego oraz 0,5% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego o zawartości GO 0,16% mas., powierzchni właściwej 590 m²/g i średniej wielkości porów 15,9 nm dozowano dozownikami masowymi do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów i długości układu uplastyczniającego 51D. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej 235°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki 230–240°C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 100 min⁻¹. Po przejściu przez kąpiel wodną produkt zgranulowano.

Przykład V

99,50% mas. poliamidu 6.6 i 0,5% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego o zawartości GO 0,08% mas., powierzchni właściwej 635 m²/g i średniej wielkości porów 16,5 nm, dozowano dozownikami masowymi do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów i długości układu uplastyczniającego 48D. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej 235°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki 240–260°C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 250 min⁻¹. Po przejściu przez kąpiel wodną produkt zgranulowano.

Przykład VI

99,25% mas. poliamidu 6.6, 0,5% mas. bezwodnika maleinowego oraz 0,25% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego o zawartości GO 0,32% mas., powierzchni właściwej 710 m²/g i średniej wielkości porów 14,5 nm, dozowano dozownikami masowymi do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów i długości układu uplastyczniającego 33D. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej 235°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki 240–250°C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 150 min⁻¹. Po przejściu przez kąpiel wodną produkt zgranulowano.

Przykład VII

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie V zastosowano 96,5% mas. poliamidu 6.6, 1,5% mas. bezwodnika maleinowego oraz 2% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego o zawartości GO 0,36% mas., powierzchni właściwej 610 m²/g i średniej wielkości porów 11,4 nm.

Przykład VIII

Do otrzymania kompozytu w sposób opisany w przykładzie V zastosowano 99,0% mas. poliamidu 6.6, 0,5% mas. bezwodnika maleinowego oraz 0,5% mas. aerożelu krzemionkowo-grafenowego o zawartości GO 0,36% mas., powierzchni właściwej 610 m²/g i średniej wielkości porów 11,4 nm.

Tabela 1. Charakterystyka aerożeli krzemionkowo-grafenowych*

Lp.	Zawartość GO [% mas. w stosunku do aerożelu]	Przewodność cieplna [W/mK]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość mezoporów [cm ³ /g]	Średnia wielkość porów [nm]
1	0,16	0,025	0,060	590	1,74	15,9
2	0,36	0,029	0,128	610	1,12	11,4
3	0,08	0,027	0,071	635	1,85	16,5
4	0,24	0,024	0,082	624	1,96	17,2
5	0,32	0,027	0,071	710	1,56	14,5
6	0,80	0,025	0,116	603	1,79	16,7

* Powierzchnię właściwą, średnią wielkość porów oraz objętość mezoporów stosowanych aerożeli krzemionkowo-grafenowych scharakteryzowano za pomocą metody niskotemperaturowej adsorpcji azotu BET, stosując urządzenie TriStar II 3020 V1.03, firmy Micromeritics. Przewodność cieplną oznaczono za pomocą aparatu FOX200.

Tabela 2. Charakterystyka kompozytów PA6 z napelniaczem hybrydowym.

Właściwości	PA 6	Przykład			
		I	II	III	IV
Moduł sprężystości przy rozciąganiu [MPa]	2970	3300	3450	3800	4100
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	73	78	80	76	80
Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	34	26	27	5	44
Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]	2200	2320	2360	2380	2440
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	90	96	96	95	97
Udamność z karbem wg Charpy'ego [kJ/m ²]	6	6	6	5	7
Temperatura HDT [°C]	51	53	55	52	51
T _{max} [°C]	449	460	465	450	451
Chłonność wody [%]	1,87	1,26	1,22	1,20	1,29

Tabela 3. Charakterystyka kompozytów PA66 z napelniaczem hybrydowym

Właściwość	PA 66	Przykład			
		V	VI	VII	VIII
Moduł sprężystości przy rozciąganiu [MPa]	3100	3575	3920	3880	3600
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	75	65	77	60	54
Wydlużenie względne przy zerwaniu [%]	9	30	6	42	31
Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]	2300	2200	2125	2070	2080
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	82	98	95	92	94
Udarność z karbem wg Charpy'ego [kJ/m ²]	3	5	5	6	6
Temperatura HDT [°C]	60	62	60	60	56
T _{max} [°C]	456	462	463	468	453
Chłonność wody [%]	0,82	0,75	0,76	0,75	0,78

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyty poliamidowe z aerożelowym napelniaczem hybrydowym, ewentualnie zawierające bezwodnik maleinowy, **znamiennie tym**, że zawierają od 0,1 do 2% masowych aerożelu krzemionkowo-grafenowego, otrzymanego metodą zol-żel.
2. Kompozyty poliamidowe według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają aerożel krzemionkowo-grafenowy o powierzchni właściwej od 580 do 750 m²/g i średniej wielkości porów od 11 do 18 nm.
3. Kompozyty poliamidowe według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają aerożel krzemionkowo-grafenowy o zawartości tlenku grafenu od 0,04 do 1% masowych.
4. Kompozyty poliamidowe według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że zawierają aerożel krzemionkowo-grafenowy o zawartości tlenku grafenu od 0,08 do 0,8% masowych.