(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 242405 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431772**
(22) Data zgłoszenia: **2019.11.12**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.17 BUP 10/2021**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.20 WUP 08/2023**

(51) MKP:

C08L 67/04	*(2006.01)*
C08L 75/12	*(2006.01)*
C08K 3/34	*(2006.01)*
C08K 9/04	*(2006.01)*
C08J 3/215	*(2006.01)*
C08J 3/28	*(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL
UNIWERSYTET RZESZOWSKI, Rzeszów, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
IWONA ZARZYCKA, Rzeszów, PL
AGNIESZKA SZYSZKOWSKA, Bęczków, PL
ANNA CZERNIECKA-KUBICKA, Rzeszów, PL

(74) Pełnomocnik:
Ilona Szuba, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:
Hybrydowy nanokompozyt polimerowy i sposób jego otrzymywania

PL 242405 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy nanokompozyt polimerowy oraz sposób jego otrzymywania.

Kwas poli(3-hydroksymasłowy) (P3HB) jest biodegradowalnym, termoplastycznym poliestrem alifatycznym, wytwarzanym przez różne szczepy bakterii z surowców odnawialnych. P3HB posiada jednak pewne wady, do których można zaliczyć sztywność, kruchość oraz niską stabilność termiczną, nieznacznie tylko wyższą od jego temperatury topnienia, co ogranicza wykorzystanie P3HB w szerokim zakresie komercyjnym.

Jednym ze sposobów poprawy tej właściwości jest synteza kopolimerów P3HB z udziałem innych hydroksykwasów alifatycznych, na przykład z udziałem kwasu 3-hydroksywalerianowego, co przedstawiono w publikacjach Chen Y., Tsai Y. H., Chou I. N., Tseng S. H., Wu H. S. pt.: „Application of Biodegradable Polyhydroxyalkanoates as Surgical Films", No. 789681, 2014 oraz Takahiko N., Risa Y., Daisuke I. pt.: „Biosynthetic Process and Characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-block--poly(3-hydroxybutyrate) by R-eutropha", Journal of Polymers and The Environment, 23, 487–492, 2015. Innym znanym sposobem zwiększania termostabilności P3HB jest przygotowywanie mieszalnych blend z innymi biodegradowalnymi polimerami o pożądanych właściwościach lub dodatek odpowiedniego plastyfikatora, co zostało przedstawione w publikacjach Garcia-Garcia D., Rayon E., Carbonell-Verdu A., Lopez-Martinez J., Balart R. pt.: „Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(8-caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide", European Polymer Journal, 86, 41–57, 2017, Garcia-Garcia D., Fenollar O., Fombuena V., Lopez-Martinez J., Balart R. pr.: „Improvement of Mechanical Ductile Properties of Poly(3-hydroxybutyrate) by Using Vegetable Oil Derivatives", Macromolecular Materials and Engineering, 302, Article No. 1600330, 2017 oraz Catiker E., Konuk E., Gultan T., Gumusderelioglu M. pt.: „Enhancement of scaffolding properties for poly(3-hydroxybutyrate): blending with poly-beta-alanine and wet electrospinning", International Journal of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials, 68, 338–349, 2019.

Innym znanym sposobem zwiększania stabilności termicznej P3HB jest wytwarzanie nanokompozytów polimerowych z udziałem P3HB jako matrycy. Przez połączenie matrycy polimerowej z nanonapełniaczem uzyskuje się materiały o lepszych, nietypowych właściwościach, często niemożliwych do uzyskania w inny sposób. Napełniaczami są najczęściej nanowłókna, nanorurki, nanokrzemionka czy krzemiany warstwowe. Nanonapełniacze stosowane są zwykle w ilości od 1 do 5% mas. Przy tak małej zawartości napełniacza osiąga się znacznie lepsze właściwości materiału niż w konwencjonalnych kompozytach. Uzyskuje się zwłaszcza polepszenie właściwości mechanicznych, znaczny wzrost współczynnika rozszerzalności cieplnej i odporności chemicznej, zmniejszenie palności oraz wzrost odporności termicznej i poprawę biodegradowalności, co zostało ujawnione w publikacjach: Bordes P., Pollet E., Averous L. pt.: „Nanobiocomposites: biodegradable poliester/nanoclay systems", Prog. Polym. Sci., 34, 125–155, 2009 oraz Lu Q. L., Lu L. N., Li Y. G., Yan Y. X., Fang Z. F., Chen X., Huang B. pt.: „High-Yield Synthesis of Functionalized Cellulose Nanocrystals for Nano-Biocomposites", ACS Applied Nano Materials, 2, 2036–2043, 2019.

Obecnie najczęściej stosowanymi nanonapełniaczami są krzemiany warstwowe, zwłaszcza montmorylonit – naturalny materiał, który jest ponadto ekonomiczny i przyjazny dla środowiska. Jednak hydrofilowy charakter montmorylonitu utrudnia wnikanie między jego warstwy łańcuchów polimeru, co powoduje konieczność stosowania jego hydrofobizacji, która polega na wprowadzaniu kationów amoniowych do jego struktury. Tak zmodyfikowane glinokrzemiany nazywane są nanoglinkami organicznymi i mają one zwiększone odległości pomiędzy warstwami glinokrzemianu oraz zwiększone powinowactwo do matrycy polimerowej, co zostało przedstawione w publikacjach: Pagacz J., Pielichowski K. pt.: „Preparation and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposites – A Review", J. Vinyl Addit. Technol., 15, 61–76, 2009 oraz Shishavan S. M., Azdast T., Hasanzadeh R., Moradian M. pt.: „Comprehensive Investigation of Morphological Properties of ABS/Nanoclay/PMM Polymeric Nanocomposite Foam", Polymer Science Series A, 61, 334–344, 2019.

Wytwarzanie nanokompozytów z P3HB i handlowego, organicznie modyfikowanego montmorylonitu Cloisite 25A i Cloisite 30B metodą interkalacji w roztworze, ze szczególnym uwzględnieniem badań dotyczących stabilności termicznej tych kompozytów opisane zostało w publikacjach: Erceg M., Kovacic T., Perinovic S. pt.: „Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites", Themochim. Acta., 476, 44–50, 2008 oraz Erceg M., Kovacic T., Klaric I. pt.: „Thermal degradation and kinetic analysis of poly(3-hydroxybutyrate)/organoclay nanocomposites", Macromol. Symp., 267, 57–62, 2008.

W publikacjach: Achilias D. S., Panayotidou E., Zuburtikudis I. pt.: „Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/organomodified montmorillonite nanocomposites", Thermochimica Acta, 514, 58–66, 2011, Panayotidou E., Baklavaridis A., Zuburtikudis I., Achillas D. pt.: „Nanocomposites of poly(3-hydroxybutyrate)/organomodified montmorillonite: Effect of the nanofiller on the polymer's biodegradation", J. Appl. Polym, Sci., 132, 41656–41663, 2015, Panayotidou E., Kroustalli A., Baklavaridis A., Zuburtikudis I., Achillas D., Deliganni D. pt.: „Biopolyester-based nanocomposites: Structural, thermo-mechanical and biocompatibility characteristics of poly(3-hydroxybutyrate)/montmorillonite clay", J. Appl. Polym Sci., 132, 41628–41636, 2015, opisano badania termicznego rozkładu nanokompozytów na bazie P3HB i montmorylonitu modyfikowanego organicznie, przy czym kompozyty te otrzymano z użyciem wytłaczarki. Wykazano również większą biodegradowalność uzyskanych kompozytów w stosunku do czystego P3HB.

Znane są również nanokompozyty uzyskiwane z udziałem popularnego polimeru biodegradowalnego – polilaktydu (PLA) oraz montmorylonitu modyfikowanego za pomocą soli czwartorzędowych soli organicznych – Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 30B, co zostało przedstawione w publikacji Pluta M., Paul M., Paul M. A., Alexandre M., Dubois P. pt.: „Plasticized Polylactide / clay nanocomposites. I. The role of filler content and its Surface organo-modification on the physic-chemical properties", J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys., 44, 299–311, 2006. Badania wykazały, że największą poprawę właściwości PLA zaobserwowano w stosunku do Cloisite 30B, co zostało przedstawione w publikacji Pluta M., Jeszka J. K., Boiteux G. pt.: „Polyactide/montmorillonite nanocomposites: structure, dielectic, viscoelastic and thermal properties", Macromolecular nanotechnology, 43, 2819–2835, 2007.

Znane są publikacje dotyczące właściwości oraz możliwości zastosowania kompozytów zawierających poliuretany, zarówno w postaci fazy ciągłej, jak również w postaci fazy rozproszonej. Kompozyty poliuretanowo-elastomerowe z dodatkiem naturalnych włókien celulozowych wykazują dobre właściwości tłumiące, co znane jest z publikacji Lea W., Fang C., Zhou X., Li Y., Pu M. pt.: „Polyurethane elastomer composites reinforced with waste natural cellulosic fibers from office paper in thermal properties", Carbohydrate Polymers, 197, 385–394, 2018.

Nanokompozyty na bazie gliny chitozanowej z dodatkiem montmorylonitu oraz poliuretanu na bazie TDI mają znaczenie biologiczne ze względu na ich doskonałe właściwości przeciwbakteryjne, co znane jest z publikacji Javaid M. A., Khera R. A., Zia K. M., Siato K., Bhatti I. A., Asghar M. pt.: „Synthesis and characterization of chitosan modified polyurethane bio-nanocomposites with biomedical potential", International Journal of Biological Macromolecules, 115, 375–384, 2018.

Przykładem kompozytów zawierających poliuretany (PUR) jako fazę rozproszoną są również kompozyty wytworzone z udziałem żywic epoksydowych jako matrycy oraz poliuretanów syntetyzowanych na bazie diizocyjanianu heksametylenu (HDI) i glikolu polietylenowego lub polioksypropylenodiolu o różnych masach cząsteczkowych jako napełniacza. W przypadku kompozytów zawierających 15% mas. PUR 400 i 5% mas. PUR 1002 zaobserwowano poprawę wartości udarności i krytycznego współczynnika intensywności naprężeń, co znane jest z publikacji Bakar M., Kostrzewa M., Pawelec Z. pt.: „Preparation and properties of epoxy resin modified with polyurethane based on hexamethylene diisocyanate and different polyols", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 27, 620–631, 2014.

Modyfikacja żywicy epoksydowej poliuretanami na bazie glikolu polietylenowego i dwóch różnych diizocyjanianów: diizocyjanianu 4.4'-difenylometanu (MDI) i diizocyjanianu 2,4-toluenu (TDI) w ilościach odpowiednio 5% mas. i 15% mas. poprawia udarność, krytyczny współczynnik intensywności naprężeń oraz wytrzymałość na zginanie w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową, co znane jest z publikacji Bakar M., Hausnerova B., Kostrzewa M. pt.: „Effect of diisocyanates on the properties and morphology od epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 26, 1364–1376, 2012. Lepsze parametry obserwuje się w wypadku zastosowania poliuretanów na bazie MDI.

Poprawę analogicznych właściwości stwierdzono również w przypadku kompozytów na bazie żywicy epoksydowej zawierającej 5% mas. i 10% mas. dodatku poliuretanów otrzymanych na bazie 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i polidioli – glikolu polietylenowego i diolu polioksypropylenowego o różnych masach cząsteczkowych, co zostało ujawnione w publikacji Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M., Dalka M. pt.: „Property evaluation and structure analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer networks", Journal of Applied Polymer Science, 22, 1722–1730, 2011.

Za poprawę właściwości mechanicznych opisywanych kompozytów odpowiada tworzenie przenikających się sieci polimerowych żywic epoksydowych z poliuretanami – IPN – Interpenetrating Polymer Network – przenikające się układy przestrzenne łańcuchów polimerowych bez tworzenia pomiędzy

nimi wiązań chemicznych, które znane są z publikacji Król P., Wojturska J. pt.: „Współprzenikające się sieci polimerowe z poliuretanu i poliestru nienasyconego", Polimery, 47, 242–249, 2002, Prokopski T., Balas A. pt.: „Żywice epoksydowe i poliuretany – wzajemne oddziaływanie modyfikujące. Cz. II. Przenikające się sieci polimerowe (IPN), 9, 591–597, 2003.

Bakar oraz współautorzy w publikacji Bakar M., Kostrzewa M., Hausnerova B., Sar K. pt.: „Preparation and property evaluation of nanocomposites based on polyurethane modified epoxy/montmorillonite systems", Advances in Polymer Technology, 29, 237–248, 2010, wykazali wpływ nieorganicznego dodatku na właściwości żywicy epoksydowej. Otrzymali oni kompozyty na bazie żywic epoksydowych zawierających różne ilości Cloisite 30B. Autorzy wykazali, że wraz z wprowadzeniem i ze wzrostem zawartości nanoglinki obserwuje się wzrost wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń i udarności. Właściwości te poprawiły się odpowiednio o 85% i 50% w przypadku kompozytu zawierającego 1% mas. glinki w porównaniu do czystej żywicy, natomiast w przypadku kompozytu zawierającego 2% mas. nanoglinki polepszeniu ulega wytrzymałość na zginanie oraz na odkształcenia. Dodatek 3% mas. glinki powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. W publikacji Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M, Pająk K. pt.: „Preparation and characterization of an epoxy resin modified by a combination of MDI based polyurethane and montmorillonite", Journal of Applied Polymer Science, 122, 3237–3247, 2011 współautorzy przedstawili również nanokompozyty hybrydowe złożone z żywicy epoksydowej, nanoglinki Cloisite 30B oraz poliuretanów otrzymanych na bazie MDI i polidioli o różnych masach cząsteczkowych. Badania potwierdziły poprawę właściwości otrzymanych nanokompozytów hybrydowych pod kątem udarności, krytycznego współczynnika intensywności naprężeń oraz wytrzymałości na zginanie w stosunku do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej i modyfikowanej samymi poliuretanami.

Podobne zależności zaobserwowano w wypadku nanokompozytów otrzymywanych na bazie żywicy epoksydowej, nanoglinki Cloisite 30B oraz poliuretanów powstałych z TDI i z glikolu polietylenowego i polioksypropylenodiolu o różnej masie cząsteczkowej, co zostało przedstawione w publikacji Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M., Siwek E. pt.: „Effects of various polyurethanes on the mechanical and structural properties of an epoxy resin", Journal of Applied Polymer Science, 119, 2925–2932, 2011.

Celem wynalazku było opracowanie nowego hybrydowego kompozytu polimerowego oraz sposobu jego wytwarzania.

Hybrydowy nanokompozyt polimerowy zawierający nanonapełniacz z mineralnego glinokrzemianu rozproszony w matrycy polimerowej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że nanonapełniacz w matrycy polimerowej stosowany jest w ilości 1% mas., zaś obok nanonapełniacza zawiera on rozproszony w matrycy polimerowej napełniacz w ilości od 1% mas. do 20% mas., przy czym nanonapełniaczem jest montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, napełniaczem jest poliuretan liniowy z pierścieniami imidazochinazolinowymi, zaś matrycą polimerową jest kwas poli(3-hydroksymasłowy).

Korzystnie solą amoniową do modyfikacji montmorylonitu jest chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy, przy czym do modyfikacji montmorylonitu chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy stosowany jest w ilości 90 meq na 100 g glinki, zaś poliuretan liniowy z pierścieniem imidazochinazolinowym otrzymywany jest w reakcji równomolowych ilości 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli hybrydowy nanokompozyt polimerowy ma strukturę interkalowaną albo eksfoliowaną, zaś napełniacz w matrycy polimerowej jest w ilości 10% masowych.

Sposób otrzymywania hybrydowego nanokompozytu polimerowego, w którym w drugim etapie homogeniczna mieszanina podawana jest na wytłaczarkę i jest wytłaczana, według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosuje się nanonapełniacz – montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, matrycę polimerową – kwas poli(3-hydroksymasłowy) oraz napełniacz – poliuretan liniowy z pierścieniami imidazochinazolinowymi, który otrzymuje się w reakcji równomolowych ilości 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu, przy czym w pierwszym etapie montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej dysperguje się w rozpuszczalniku, przy czym stosuje się 1 część masową montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej na 400 części masowych rozpuszczalnika, po czym się go odsącza i suszy do uzyskania stałej masy, a w drugim etapie kwas poli(3-hydroksymasłowy), 1% mas, montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej i od 1% mas. do 20% mas. poliuretanu liniowego z pierścieniami imidazochinazolinowymi homogenizuje się.

Korzystnie jako montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej stosuje się montmorylonit modyfikowany za pomocą chlorku bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowego, przy czym do modyfikacji montmorylonitu chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy stosuje się w ilości 90 meq na 100 g glinki.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli w pierwszym etapie jako rozpuszczalnik stosuje się wodę, przy czym w pierwszym etapie dyspergowanie prowadzi się za pomocą sonifikatora ultradźwiękowego, korzystnie sonifikator ultradźwiękowy ma częstotliwość 50 Hz albo 60 Hz, a ponadto w pierwszym etapie dyspergowanie prowadzi się co najmniej 2 godziny.

Następne korzyści uzyskuje się, jeśli w pierwszym etapie suszenie do stałej masy prowadzi się w suszarce próżniowej, przy czym w pierwszym etapie suszenie do stałej masy prowadzi się w temperaturze co najwyżej 50°C, a ponadto w pierwszym etapie suszenie do stałej masy prowadzi się pod ciśnieniem co najwyżej 0,09 MPa.

Korzystnie w drugim etapie stosuje się wytłaczarkę dwuślimakową, przy czym w drugim etapie wytłaczanie prowadzi się z prędkością od 50 do 100 obrotów na minutę, a ponadto w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę zasobnika 50°C, przy czym w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę I strefy co najmniej 140°C, korzystnie temperaturę I strefy stosuje się 142°C albo 145°C.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę II strefy co najmniej 150°C, korzystnie temperaturę II strefy stosuje się 152°C albo 155°C, przy czym w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę III strefy 160°C, zaś w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę IV strefy 160°C, a ponadto w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę V strefy co najmniej 155°C, korzystnie temperaturę V strefy stosuje się 157°C albo 160°C, zaś w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę VI strefy co najmniej 155°C, korzystnie temperaturę VI strefy stosuje się 157°C albo 160°C.

Następne korzyści uzyskuje się, jeśli w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę łącznika co najmniej 155°C, korzystnie temperaturę łącznika stosuje się 157°C albo 160°C, przy czym w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę głowicy 160°C.

Zaletą hybrydowego kompozytu polimerowego według wynalazku jest to, że ma on lepsze właściwości termiczne i przetwórcze polimeru w porównaniu z dotychczas znanymi. Struktura kompozytu, zwłaszcza eksfoliowana albo mieszana pozwala osiągnąć możliwie najlepsze właściwości mechaniczne oraz fizykochemiczne nanokompozytu polimerowego. Wytworzenie nanokompozytów hybrydowych poprzez jednoczesne zastosowanie nanonapełniacza – glinki organicznej oraz poliuretanów jako drugiego napełniacza powoduje poprawę właściwości kompozytu w porównaniu do właściwości czystej matrycy lub kompozytu zawierającego tylko jeden napełniacz.

Hybrydowy nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania zawiera nanonapełniacz oraz napełniacz, które są rozproszone w matrycy polimerowej. Matrycą polimerową jest kwas poli(3-hydroksymasłowy). Nanonapełniaczem jest mineralny glinokrzemian warstwowy, który stanowi montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, którą jest chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy. Do modyfikacji montmorylonitu chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy stosowany jest w ilości 90 meq na 100 g glinki. Nanonapełniacz jest rozproszony w matrycy polimerowej w ilości 1% mas. Napełniaczem jest natomiast poliuretan liniowy z pierścieniami imidazochinazolinowymi, który otrzymywany jest w reakcji równomolowych ilości 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu. Napełniacz jest rozproszony w matrycy polimerowej w ilości 10% mas. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy ma strukturę interkalowaną i eksfoliowaną.

Hybrydowy nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania taki jak w przykładzie pierwszym, z tym że nanonapełniaczem jest mineralny glinokrzemian warstwowy w postaci komercyjnej glinki organicznej o nazwie handlowej Cloisite 30B, zaś napełniacz jest rozproszony w matrycy polimerowej w ilości 1% mas., a ponadto hybrydowy nanokompozyt polimerowy ma strukturę interkalowaną i eksfoliowaną.

Hybrydowy nanokompozyt polimerowy, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania taki jak w przykładzie pierwszym, z tym że napełniacz jest rozproszony w matrycy polimerowej w ilości 20% mas., zaś hybrydowy nanokompozyt polimerowy ma strukturę interkalowaną i eksfoliowaną.

Sposób otrzymywania hybrydowego nanokompozytu polimerowego, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania prowadzi się tak, że w pierwszym etapie nanonapełniacz – montmorylonit

modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy dysperguje się w wodzie, stosując 1 mol montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej na 400 moli wody. Dyspersję prowadzi się w czasie 2 godzin z wykorzystaniem sonifikatora ultradźwiękowego o częstotliwości 50 Hz. Następnie osad odsącza się i suszy do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 0,09 MPa. Następnie w drugim etapie montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej homogenizuje się z matrycą polimerową – kwasem poli(3-hydroksymasłowym) oraz z napełniaczem – poliuretanem liniowym z pierścieniami imidazochinazolinowymi, który został otrzymany w reakcji równomolowych ilości 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu. Zawartość montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, w matrycy polimerowej, wynosi 1% mas. oraz zawartość poliuretanu liniowego z pierścieniami imidazochinazolinowymi, w matrycy polimerowej, wynosi 1% mas. Zhomogenizowaną mieszaninę wprowadza się do wytłaczarki, w której poszczególne strefy utrzymuje się w temperaturach: zasobnik 50°C, I strefa 142°C, II strefa 152°C, III strefa 160°C, IV strefa 160°C, V strefa 157°C, VI strefa 157°C, łącznik 157°C, głowica 160°C i prowadzi się wytłaczanie z prędkością 50 obrotów/minutę. Otrzymany hybrydowy nanokompozyt polimerowy ma strukturę interkalowaną i eksfoliowaną, co zostało potwierdzone za pomocą wąskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej.

Sposób otrzymywania hybrydowego nanokompozytu polimerowego w drugim przykładzie wykonania, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym że jako montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej stosuje się glinkę organiczną Cloisite 30B.

Sposób otrzymywania hybrydowego nanokompozytu polimerowego według wynalazku w trzecim przykładzie taki jak w przykładzie pierwszym, z tym że zawartość montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej wynosi 1% mas, oraz zawartość poliuretanu liniowego z pierścieniami imidazochinazolinowymi wynosi 5% mas., zaś w wytłaczarce poszczególne strefy utrzymuje się w temperaturach: zasobnik 50°C, I strefa 145°C, II strefa 155°C, III strefa 160°C, IV strefa 160°C, V strefa 160°C, VI strefa 160°C, łącznik 160°C, głowica 160°C, a wytłaczanie prowadzi się z prędkością 100 obrotów/minutę. Otrzymany kompozyt hybrydowy ma strukturę interkalowaną i eksfoliowaną, co zostało potwierdzone za pomocą wąskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej.

Sposób otrzymywania hybrydowego nanokompozytu polimerowego według wynalazku w czwartym przykładzie wykonania, taki jak w przykładzie trzecim, z tym że zawartość poliuretanu liniowego z pierścieniami imidazochinazolinowymi wynosi 5% mas., zaś wytłaczanie prowadzi się z prędkością 75 obrotów/minutę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy zawierający nanonapełniacz z mineralnego glinokrzemianu rozproszony w matrycy polimerowej, **znamienny tym**, że nanonapełniacz w matrycy polimerowej stosowany jest w ilości 1% mas., zaś obok nanonapełniacza zawiera on rozproszony w matrycy polimerowej napełniacz w ilości od 1% mas. do 20% mas., przy czym nanonapełniaczem jest montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, napełniaczem jest poliuretan liniowy z pierścieniami imidazochinazolinowymi, zaś matrycą polimerową jest kwas poli(3-hydroksymasłowy).
2. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że solą amoniową do modyfikacji montmorylonitu jest chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy.
3. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy według zastrz. 2, **znamienny tym**, że do modyfikacji montmorylonitu chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy stosowany jest w ilości 90 meq na 100 g glinki.
4. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy według dowolnego z zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że poliuretan liniowy z pierścieniem imidazochinazolinowym otrzymywany jest w reakcji równomolowych ilości 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu.
5. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy według dowolnego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że ma strukturę interkalowaną.
6. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy według dowolnego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że ma strukturę eksfoliowaną.

7. Hybrydowy nanokompozyt polimerowy według dowolnego z zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że napełniacz w matrycy polimerowej jest w ilości 10% masowych.
8. Sposób otrzymywania hybrydowego nanokompozytu polimerowego określonego w zastrz. 1, w którym w drugim etapie homogeniczna mieszanina podawana jest na wytłaczarkę i jest wytłaczana, **znamienny tym**, że stosuje się nanonapełniacz – montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej, matrycę polimerową – kwas poli(3-hydroksymasłowy) oraz napełniacz – poliuretan liniowy z pierścieniami imidazochinazolinowymi, który otrzymuje się w reakcji równomolowych ilości 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu, przy czym w pierwszym etapie montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej dysperguje się w rozpuszczalniku, przy czym stosuje się 1 część masową montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej na 400 części masowych rozpuszczalnika, po czym się go odsącza i suszy do uzyskania stałej masy, a w drugim etapie kwas poli(3-hydroksymasłowy), 1% mas. montmorylonitu modyfikowanego za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej i od 1% mas. do 20% mas. poliuretanu liniowego z pierścieniami imidazochinazolinowymi homogenizuje się.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako montmorylonit modyfikowany za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej stosuje się montmorylonit modyfikowany za pomocą chlorku bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowego.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że do modyfikacji montmorylonitu chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylotallowoamoniowy stosuje się w ilości 90 meq na 100 g glinki.
11. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 10, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie jako rozpuszczalnik stosuje się wodę.
12. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 11, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie dyspergowanie prowadzi się za pomocą sonifikatora ultradźwiękowego.
13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że sonifikator ultradźwiękowy ma częstotliwość 50 Hz.
14. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że sonifikator ultradźwiękowy ma częstotliwość 60 Hz.
15. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 14, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie dyspergowanie prowadzi się co najmniej 2 godziny.
16. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 15, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie suszenie do stałej masy prowadzi się w suszarce próżniowej.
17. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 16, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie suszenie do stałej masy prowadzi się w temperaturze co najwyżej 50°C.
18. Sposób według zastrz. 16 albo 17, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie suszenie do stałej masy prowadzi się pod ciśnieniem co najwyżej 0,09 MPa.
19. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 18, **znamienny tym**, że w drugim etapie stosuje się wytłaczarkę dwuślimakową.
20. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 19, **znamienny tym**, że w drugim etapie wytłaczanie prowadzi się z prędkością obrotów od 50 do 100 obrotów na minutę.
21. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 20, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuję się temperaturę zasobnika 50°C.
22. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 21, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę I strefy co najmniej 140°C.
23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że temperaturę I strefy stosuje się 142°C.
24. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że temperaturę I strefy stosuje się 145°C.
25. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 24, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę II strefy co najmniej 150°C.
26. Sposób według zastrz. 25, **znamienny tym**, że temperaturę II strefy stosuje się 152°C.
27. Sposób według zastrz. 25, **znamienny tym**, że temperaturę II strefy stosuje się 155°C.
28. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 27, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę III strefy 160°C.
29. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 28, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę IV strefy 160°C.

30. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 29, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę V strefy co najmniej 155°C.
31. Sposób według zastrz. 30, **znamienny tym**, że temperaturę V strefy stosuje się 157°C.
32. Sposób według zastrz. 30, **znamienny tym**, że temperaturę V strefy stosuje się 160°C.
33. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 32, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę VI strefy co najmniej 155°C.
34. Sposób według zastrz. 33, **znamienny tym**, że temperaturę VI strefy stosuje się 157°C.
35. Sposób według zastrz. 33, **znamienny tym**, że temperaturę VI strefy stosuje się 160°C.
36. Sposób według dowolnego z zastrz. od 8 do 35, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę łącznika co najmniej 155°C.
37. Sposób według zastrz. 36, **znamienny tym**, że temperaturę łącznika stosuje się 157°C.
38. Sposób według zastrz. 36, **znamienny tym**, że temperaturę łącznika stosuje się 160°C.
39. Sposób według dowolnego z zastrz, od 8 do 38, **znamienny tym**, że w drugim etapie w wytłaczarce stosuje się temperaturę głowicy 160°C.