(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 243125 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440241**
(22) Data zgłoszenia: **2022.01.27**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.30 BUP 05/2023**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.26 WUP 26/2023**

(51) MKP:

C08L 67/04	*(2006.01)*
C08K 3/013	*(2018.01)*
C08K 13/02	*(2006.01)*
C08J 3/20	*(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL
UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ROBERT PRZEKOP, Suchy Las, PL
RENATA DOBRUCKA, Poznań, PL
MARTA DOBROSIELSKA, Poznań, PL
KRZYSZTOF KURZYDŁOWSKI, Łapy, PL

(74) Pełnomocnik:
Piotr Godlewski, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Biokompozyt składający się z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego), ziemi okrzemkowej i wosku pszczelego oraz sposób wytwarzania biokompozytu

PL 243125 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biokompozyt składający się z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego), ziemi okrzemkowej oraz wosku pszczelego oraz sposób wytwarzania biokompozytu z użyciem wosku pszczelego. Zastosowanie wosku pszczelego pozwoliło na wyeliminowanie syntetycznych (ropopochodnych) wosków stosowanych jako dodatek przetwórczy.

Materiały kompozytowe, są to materiały o niejednorodnej strukturze składające się z co najmniej dwóch faz. Dzięki ich połączeniu powstaje materiał o właściwościach innych niż właściwości poszczególnych składników wyjściowych. Najczęściej materiał kompozytowy składa się z dwóch składników, tj. elementu konstrukcyjnego oraz elementu wypełniającego, można czasami zastosować również składniki dodatkowe. Komponent konstrukcyjny, czyli główny składnik stanowiący fazę ciągłą scala fragmenty napełniacza, umożliwia nadanie wyrobom odpowiedniego kształtu oraz determinuje większość fizycznych oraz chemicznych właściwości materiału. Funkcją fazy rozproszonej jest poprawienie wybranych właściwości materiału. Dodatkowy składnik ma za zadanie zwiększyć oddziaływania pomiędzy osnową a napełniaczem, dzięki czemu wpływa na spoistość i jednorodność materiału. Typowe kompozyty są oparte na polimerach typu polimery styrenowe, poliwęglan, poliestry termoplastyczne, polipropylen, których produkcja nie jest ekologiczna.

W ostatnich kilku dekadach coraz częściej konwencjonalne kompozyty polimerowe do różnych zastosowań, są zastępowane kompozytami otrzymywanymi z udziałem surowców odnawialnych nazwanymi biokompozytami.

Ze względu na konieczność ograniczenia produkcji odpadów z tworzyw sztucznych oraz nacisk na zrównoważone metody produkcji i zmniejszone zużycie energii w ostatnich latach dominuje trend na opracowanie przyjaznych dla środowiska polimerów i kompozytów polimerowych. Materiały kompozytowe są to materiały, które zawierają jedną lub więcej faz pochodzenia organicznego. Obserwowany od lat rynek produkcji i sprzedaży biokompozytów przyczynia się do intensyfikacji prac badawczych związanych z ich opracowywaniem i modyfikowaniem. Dlatego biopolimery otrzymane ze źródeł naturalnych obecnie reprezentują alternatywę dla polimerów będących pochodnymi ropy naftowej. Mogą również przyczynić się do zmniejszenia śladu węglowego produktu. Wśród biopoliestrów ugruntowaną pozycję zajmuje polilaktyd (PLA) ze względu na jego przetwarzalność, zrównoważone właściwości i stosunkowo niską cenę.

W publikacji Aguero A i wsp., 2019; Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth, Polymer Int. 68(5): 893–903 przedstawiono przyjazne dla środowiska kompozyty z poli(kwasu mlekowego) (PLA) i ziemi okrzemkowej (DE) wyprodukowane metodą ekstruzji, a następnie formowania wtryskowego. DE została użyta jako wypełniacz. Zastosowano również kilka środków pełniących rolę kompatybilizatorów/sprzęgających takich jak (3-glicydyloksypropylo)trimetoksysilan, oligomer epoksystyrenowo-akrylowy i maleinizowany olej lniany w celu poprawy interakcji polimer-wypełniacz. DE zapewnia lepszy moduł sprężystości przy rozciąganiu oraz powoduje powstawanie bardziej kruchych kompozytów ze względu na zjawisko koncentracji naprężeń. Natomiast kompatybilizator przyczynia się do poprawy właściwości plastycznych dając materiały o wysokiej efektywności środowiskowej o zrównoważonych właściwościach mechanicznych.

W publikacji Dobrosielska i wsp.; 2020, Biogenic Composite Filaments Based on Polylactide and Diatomaceous Earth for 3D Printing, Materials; 13(20), 4632 przedstawiono nowe kompozyty z polilaktydu (PLA) zawierające naturalny wypełniacz wykonany ze skorupki (ściany komórkowej) okrzemek (frustule) pozwalające na modyfikację matrycy zbudowanej z PLA, wyprodukowane metodą Fused Deposition Modeling (druk 3D) oraz opisano sposób ich przygotowania.

W zgłoszeniu WO2012106006A1 ujawniono zespół kompozytowy biolaminatu zawierający jedną lub więcej warstw biolaminatu, przy czym co najmniej jedna z warstw zawiera poli(kwas mlekowy) i naturalny wosk, przy czym woskiem jest wosk sojowy, który stanowi ok. 5% wag. zespołu kompozytowego biolaminatu.

W publikacji Righetti MC i wsp.;2019, Thermal, Mechanical, Viscoelastic and Morphological Properties of Poly(lactic acid) based Biocomposites with Potato Pulp Powder Treated with Waxes. Materials (Basel); 12(6): 990 opisano biokompozyt wytworzony z macierzy polimerycznej zawierającej 85% wag. PLA, 10% wag. plastyfikatora, cytrynianu acetylo-tri-n-butylu (ATBC) i $CaCO_3$ o stężeniu 5% wag. do którego następnie dodano puder z pulpy ziemniaczanej, 20% wag. W celu otrzy-

mania biokompozytu opartego na PLA z pudrem z pulpy ziemniaczanej i pokrytego woskiem, dodano do pulpy komercyjnie dostępną niejonową wodną emulsję wosku pszczelego, wosku camauba lub zmodyfikowanego wosku polipropylenowego w stężeniu 5% wag./obj.

W związku z poszukiwaniem alternatywy dla konwencjonalnych kompozytów polimerowych w niniejszym opracowaniu otrzymano materiał kompozytowy złożony wyłącznie z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego), ziemi okrzemkowej oraz wosku pszczelego. Opracowany wynalazek jest materiałem trójskładnikowym złożonym tylko z surowców naturalnych: biopolimeru jakim jest PLA, naturalnie występującego napełniacza (ziemia okrzemkowa) oraz wosku pszczelego.

Celem niniejszego wynalazku jest zastosowanie naturalnego wosku pszczelego jako środka poprawiającego właściwości przetwórcze (masowy wskaźnik płynięcia) dla procesów wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie PLA i ziemi okrzemkowej i tym samym ulepszenie istniejących w stanie techniki materiałów kompozytowych. Zastosowanie wosku pszczelego w opisanym systemie kompozytowym nadaje mu lepsze właściwości reologiczne od powszechnie stosowanych w przetwórstwie wosków poliamidowych, a jest przy tym mniej alergizujący oraz w pełni pochodzenia naturalnego. W wynalazku wosk stanowi samoistny czynnik reologiczny, modyfikujący lepkość i zapewniający jednolitą strukturę biokompozytu w dwuskładnikowym układzie z PLA.

Otrzymany materiał kompozytowy z użyciem wosku pszczelego, wytworzony z wykorzystaniem standardowych technologii przetwórstwa, posiada ulepszone właściwości mechaniczne oraz możliwości przetwórcze, co daje szerokie spektrum jego wykorzystania w wielu gałęziach przemysłu i jest odpowiedzią na obecnie istniejące trendy związane z poszukiwaniem nowych rozwiązań dla tradycyjnych tworzyw sztucznych. Dzięki biopochodzeniu zastosowany wosk nie zawiera śladu węglowego, jest nietoksyczny, neutralny fizjologicznie a co za tym idzie może być, w przeciwieństwie do syntetycznych dodatków przetwórczych, stosowany do wyrobów mających kontakt z żywnością, skórą człowieka, do produkcji naczyń do karmienia zwierząt itp., zabawek, elementów gospodarstwa domowego itp. Wosk jako dodatek w przemyśle przetwórstwa tworzyw sztucznych (biopolimer polilaktyd, PLA) zwiększa MFR –masowy wskaźnik płynięcia tworzywa, a tym samym zwiększa szybkość przetwarzania w procesach wtrysku, wytłaczania, rozdmuchu, prasowania czy wylewania.

Przedmiotem wynalazku jest biokompozyt składający się z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego) stanowiącego osnowę biokompozytu, ziemi okrzemkowej stanowiącej wypełniacz oraz wosku pszczelego stanowiącego czynnik reologiczny, przy czym zawartość poszczególnych składników wynosi odpowiednio 84–97%, 2,5–15% oraz 0,5–1%.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biokompozytu, w którym homogenizuje się poli(kwas mlekowy) w postaci granulatu, surową ziemię okrzemkową stanowiącą 5–30% homogenizatu oraz wosk pszczeli stanowiący 1–2% homogenizatu, w zakresie temperatur od 180°C do 230°C, korzystnie 205 do 215°C, następnie mieli się komponenty i wtryskuje się produkt mielenia w temperaturze 195–210°C, następnie rozcieńcza się produkt mielenia 1:1 czystym polilaktydem i otrzymuje się biokompozyt o zawartości ziemi okrzemkowej 2,5–15% oraz zawartości wosku pszczelego 0,5–1%. Biokompozyt kondycjonuje się przez 5 dni w temperaturze pokojowej i/lub 5 dni w komorze klimatycznej w 10 cyklach grzania-chłodzenia, 6 h w +50°C i 6 h w -10°C w każdym cyklu.

Opis figur

Fig. 1 przedstawia wyniki wskaźnika szybkości płynięcia granulatów po procesie wtrysku.

Fig. 2 przedstawia wytrzymałość na rozciąganie kompozytów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej.

Fig. 3 przedstawia wydłużenie przy zerwaniu kompozytów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej.

Fig. 4 przedstawia wyniki badania wytrzymałości na zginanie (moduł sprężystości) dla kompozytów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej.

Fig. 5 przedstawia wyniki badania wytrzymałości na zginanie (maksymalne naprężenie zginające) dla kompozytów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej.

Fig. 6 przedstawia udarność kompozytów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej.

Fig. 7 przedstawia wytrzymałość na rozciąganie kompozytów kondycjonowanych przez 5 dni w komorze klimatycznej.

Fig. 8 przedstawia wydłużenie przy zerwaniu kompozytów kondycjonowanych przez 5 dni w komorze klimatycznej.

Fig. 9 przedstawia wyniki badania wytrzymałości na zginanie (moduł sprężystości) dla kompozytów kondycjonowanych przez 5 dni w komorze klimatycznej.

Fig. 10 przedstawia wyniki badania wytrzymałości na zginanie (maksymalne naprężnie zginające) dla kompozytów kondycjonowanych przez 5 dni w komorze klimatycznej.

Fig. 11 przedstawia udarność kompozytów kondycjonowanych w komorze klimatycznej przez 5 dni.

Przykłady wykonania

Przykład 1

Otrzymywanie biokompozytu

Kompozyt otrzymano poprzez homogenizację komponentów w postaci granulatu PLA4043D (Minnetonka, MN, USA), surowej ziemi okrzemkowej (Perma Guard, Inc., Bountiful, UT 4010, USA), oraz wosku pszczelego w temperaturze od 180 do 230°C, korzystnie w temperaturze 205–215°C.

Użyty wosk zawiera 100% naturalnego wosku pszczelego, jest produktem wytapianym z „plastra miodu". Po usunięciu miodu plaster (ramka z suszem) jest podgrzewany w celu wytopienia wosku pszczelego. Wosk pszczeli ma stosunkowo niską temperaturę topnienia, która wynosi od 62 do 64°C. Materiał użyty do badań pochodził ze Spółdzielni Pszczelarskiej APIS w Lublinie. Był to wosk standaryzowany (występujący w kostkach 5 kg) w temperaturze 210°C z wykorzystaniem walcarki laboratoryjnej (VM-150/280 Zamak Mercator).

Otrzymano mieszanki o zmiennej zawartości ziemi okrzemkowej (5, 10, 20, 30%) oraz 1 i 2% wosku pszczelego lub syntetycznego WTH-B lub bez dodatku wosku. Następnie otrzymane układy zmielono za pomocą młyna do tworzyw. Próbki do badań wytrzymałościowych przygotowano za pomocą wtryskarki w temperaturze 195–210°C rozcieńczając przygotowane mieszanki 1:1 czystym PLA4043D i otrzymując układy o zawartości ziemi okrzemkowej 2,5, 5, 10 i 15% oraz 0,5% lub 1% wosku pszczelego. Tą samą metodą przygotowano również układy zawierające 0,5% wosku syntetycznego WTH-B oraz układy niemodyfikowane dodatkiem wosków, które stanowią przykłady odniesienia w niniejszym wynalazku i są oznaczone * w tabelach poniżej.

Tabela 1. Biokompozyty badane w wynalazku

Nazwa układu	Skrócona nazwa	% zawartości DE	% zawartości wosku pszczelego	% zawartości wosku syntetycznego (WTH-B)
PLA4043D	PLA	0	0	0
PLA4043D + 2,5% DE + 0,5% WP	2,5DE/0,5WP	2,5	0,5	0
PLA4043D + 5% DE + 0,5% WP	5DE/0,5WP	5	0,5	0
PLA4043D + 10% DE + 0,5% WP	10DE/0,5WP	10	0,5	0
PLA4043D + 15% DE + 0,5% WP	15DE/0,5WP	15	0,5	0
PLA4043D + 2,5% DE + 1% WP	2,5DE/1WP	2,5	1	0
PLA4043D + 5% DE + 1% WP	5DE/1WP	5	1	0
PLA4043D + 10% DE + 1% WP	10DE/1WP	10	1	0
PLA4043D + 15% DE + 1% WP	15DE/1WP	15	1	0

PLA4043D + 2,5% DE + 0,5% WTH	2,5DE/0,5WTH	2,5	0	0,5
PLA4043D + 5% DE + 0,5% WTH*	5DE/0,5WTH	5	0	0,5
PLA4043D + 10% DE + 0,5% WTH*	10DE/0,5WTH	10	0	0,5
PLA4043D + 15% DE + 0,5% WTH*	15DE/0,5WTH	15	0	0,5
PLA4043D + 2,5% DE*	2,5DE	2,5	0	0
PLA4043D + 5% DE*	5DE	5	0	0
PLA4043D + 10% DE*	10DE	10	0	0
PLA4043D + 15% DE*	15DE	15	0	0

DE –ziemia okrzemkowa
WP – wosk pszczeli
WTH – wosk syntetyczny WTH-B
* – przykład odniesienia

Przykład 2

Badanie wskaźnika szybkości płynięcia (MFR, 210°C, obciążenie 2,16 kg) dla sporządzonych biokompozytów. Kompozyty do badań wytrzymałościowych otrzymane za pomocą wtrysku zmielono w młynie do tworzyw i suszono w temperaturze 60°C przez 24 h przed badaniem.

Wyznaczony wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla niemodyfikowanego PLA4043D wynosił 8,47 g/10 min. Dodatek tylko ziemi okrzemkowej (DE) niezależnie od stężenia powodował wzrost parametru MFR, przy stężeniach 10 i 15% niemal dwukrotnie. Dodatek syntetycznego wosku WTH-B Microbeads również powodował wzrost MFR, jednak maksymalnie do wartości 14,9 g/10 min dla najwyższego stężenia ziemi okrzemkowej. Zwiększenie było analogiczne jak dla systemów bez dodatku wosku, a więc nie zaobserwowano dodatkowego wpływu wosku syntetycznego na reologię kompozytu w stanie stopionym (płynnym), wręcz przy wyższych stężeniach obserwowane są wyższe wartości MFR dla kompozytów bez dodatku wosku. Dodatek wosku naturalnego niezależnie od stężenia (0,5%, 1%) każdorazowo powodował liniowy wzrost wskaźnika szybkości płynięcia aż do wartości 34,4 g/10 min (ponad 4-krotny wzrost) dla stężenia 1% dodatku (Fig. 1, Tab. 2).

Tabela 2. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla granulatów po procesie wtrysku.

MFR 210°C [g/10min]	0,5 % WP	1% WP	Bez wosku*	0,5 %WTH*
2,5% DE	12,990	11,461	8,501	14,863
5% DE	19,527	13,997	13,103	12,304
10% DE	19,755	22,054	16,077	14,528
15% DE	28,728	34,446	16,137	14,889
PLA	8,477			

*- oznacza przykład odniesienia

Przykład 3

Badania mechaniczne (wytrzymałość na zrywanie, wytrzymałość na zginanie, udarność) otrzymanych biokompozytów.

Biokompozyty wytworzone metodą wtrysku kondycjonowano w temperaturze pokojowej lub przez 5 dni w komorze klimatycznej (cykle grzanie-chłodzenie, -10°C, +50°C, 10 cykli po 12 h, z czego po 6 h w -10°C i po 6 h w +50°C w każdym cyklu).

Zarówno dodatek amorficznej ziemi okrzemkowej, jak i wosków ma wpływ na właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów, powodując obniżenie parametrów w stosunku do czystego PLA, co jest związane ze zwiększoną kruchością materiałów i spowodowane samą charakterystyką ziemi okrzemkowej.

Wytworzone kompozyty PLA/DE cechowały się większymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu, a więc mniejszą kruchością, niż układy modyfikowane woskami (Tab. 3). Przy zawartości ziemi okrzemkowej 2,5% wydłużenie przy zerwaniu dla układów bez dodatku wosku wynosiło 2,549%, dla układów z dodatkiem wosku syntetycznego 2,105%, natomiast dla układów z dodatkiem wosku naturalnego 0,5% i 1% odpowiednio 2,138% i 2,114%. W miarę wzrostu stężenia DE w układzie wytrzymałość próbek malała (Fig. 2). Jednak spadek wytrzymałości materiału dla próbek modyfikowanych woskiem pszczelim był znacznie mniejszy niż dla wosku syntetycznego. W przypadku dodatku wosku pszczelego maksymalne obniżenie wartości wytrzymałości na rozciąganie, które obserwowano w serii zależnie od stężenia wynosiło 2,45 MPa dla układu o zawartości 0,5% wosku pszczelego, natomiast dla zawartości 1% 3,06 MPa, podczas gdy dla wosku syntetycznego wartości te wynoszą maksymalnie 10,28 MPa.

Moduł wytrzymałości na zginanie dla niemodyfikowanego PLA wynosił 3,5 GPa (Tab. 4). Modyfikacja PLA ziemią okrzemkową w każdym przypadku niezależnie od stężenia powodowała podwyższenie wartości parametru. Dodatek wosku syntetycznego 0,5% WTH-B nie wpływał na istotne zmiany w parametrach mechanicznych, niezależnie od stężenia, natomiast dodatek wosku naturalnego zauważalnie zwiększał wartości modułu zginania. Najwyższą wartością, 5,16 GPa, cechował się układ z najwyższym stężeniem DE (15%) oraz 1% dodatkiem wosku pszczelego (Fig. 3). W porównaniu do modyfikacji woskiem syntetycznym obserwowany jest wzrost aż o 800 MPa dla układów o najwyższym stężeniu DE.

Udarność dla czystego PLA wynosiła 19,54 kJ/m^2 (Tab. 5). Dodatek (2,5%) ziemi okrzemkowej powodował początkowo podwyższenie udarności (20,76 kJ/m^2). Wraz ze wzrostem stężenia ziemi okrzemkowej następował spadek udarności, co było wynikiem zwiększenia kruchości materiału. Podobny trend obserwowano dla kompozytów z dodatkiem wosku naturalnego (Fig. 4). Najwyższe wartości udarności dla największego stężenia ziemi okrzemkowej (15%) uzyskano dla próbek modyfikowanych woskiem pszczelim o zawartości 0,5% – udarność na poziomie 16,21 kJ/m^2, gdzie przy tym samym napełnieniu dla układów modyfikowanych woskiem syntetycznym uzyskano wartość nieco niższą –16,18 kJ/m^2, a dla czystej ziemi okrzemkowej bez wosków – 15,53 kJ/m^2.

Kondycjonowanie kompozytów w komorze klimatycznej przez okres 5 dni powodowało nieznaczne różnice w wartościach wydłużenia przy zerwaniu oraz wytrzymałości na rozciąganie dla czystego PLA. Układy modyfikowane ziemią okrzemkową wykazywały poprawę parametru wydłużenia. Najwyższe wartości zaobserwowano dla układu z dodatkiem 1% wosku naturalnego do wartości 3,25% (wzrost o niemal 70%) (Fig. 5). Natomiast kondycjonowanie kompozytów w komorze klimatycznej nie wpłynęło znacząco na wytrzymałość na zginanie. Wszystkie badane układy posiadały zbliżone wartości zarówno wytrzymałości na zginanie, jak i dla maksymalnego naprężenia zginającego (Fig. 6).

Kondycjonowanie w komorze klimatycznej wpłynęło na wzrost udarności kompozytów. Najwyższe wyniki osiągnęły kompozyty z dodatkiem 0,5% wosku naturalnego niezależnie od zastosowanego stężenia, maksymalnie udarność wyniosła 29,43 kJ/m^2 (Fig. 7).

Kompozyty modyfikowane ziemią okrzemkową oraz woskiem pszczelim w większości przypadków wykazują polepszenie właściwości mechanicznych, zarówno dla układów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej, ale także dla układów narażonych na działanie niekorzystnych warunków atmosferycznych (podwyższona temperatura, zwiększona wilgotność). Zastąpienie wosku syntetycznego woskiem naturalnym nie tylko pozwoliło na otrzymanie w pełni biokompozytu, ale również pozwoliło na poprawę parametrów, np. parametrów przetwórczych (większy wskaźnik MFR), a więc ułatwienie procesu otrzymywania kompozytów.

Tabela 3. Wytrzymałość na rozciąganie – układy kondycjonowane w temperaturze pokojowej (TP) 5 dni w komorze klimatycznej (KK).

	Wytrzymałość na zrywanie TP [MPa]	**SD**	**Wytrzymałość na zrywanie KK [MPa]**	**SD**	**Wydłużenie TP [%]**	**SD**	**Wydłużenie KK [%]**	**SD**
2,5DE/0,5WP	59,38	0,28	52,556	0,639	2,138	0,014	2,327	0,091
5DE/0,5WP	57,74	0,42	49,006	0,3445	2,014	0,080	2,302	0,146
10DE/0,5WP	57,85	0,31	45,098	0,817	1,887	0,031	2,109	0,145
15DE/0,5WP	60,19	0,13	40,850	1,997	1,785	0,012	1,727	0,212
2,5DE/1WP	57,22	0,66	53,090	0,562	2,114	0,056	2,485	0,056
5DE/1WP	55,97	0,27	46,282	2,375	2,106	0,080	3,525	0,085
10DE/1WP	54,16	0,52	44,406	0,991	1,808	0,063	1,905	0,066
15DE/1WP	56,97	0,47	43,127	0,623	1,764	0,036	1,756	0,009
2,5DE/0,5WTH*	57,21	0,98	55,886	0,130	2,105	0,062	2,788	0,061
5DE/0,5WTH*	51,91	0,41	53,294	0,560	2,242	0,081	2,394	0,138
10DE/0,5WTH*	48,28	1,09	49,052	0,703	1,987	0,079	2,246	0,113
15DE/0,5WTH*	46,93	0,58	45,480	1,4711	2,106	0,410	2,044	0,106
2,5DE*	61,18	0,31	59,143	0,876	2,549	0,108	2,654	0,19
5DE*	59,09	0,37	57,192	0,928	2,447	0,053	2,543	0,102
10DE*	55,78	1,28	52,987	1,120	2,607	0,100	2,612	0,387
15DE*	58,75	1,85	46,828	0,276	1,901	0,156	2,014	0,07
PLA*	66,37	0,80	64,482	1,37	2,894	0,025	2,954	0,104

*- przykład odniesienia

Tabela 4. Wytrzymałość na zginanie – próbki kondycjonowane w temperaturze pokojowej (TP) i 5 dni w komorze klimatycznej (KK)

	Moduł Automatyczny TP [MPa]	**SD**	**Moduł Automatyczny KK [MPa]**	**SD**	**Max naprężenie zginające TP[MPa]**	**SD**	**Max naprężenie zginające KK [MPa]**	**SD**
2,5DE/0,5WP	3808,79	52,33	3875,16	127,68	87,93	0,979	89,78	4,77
5DE/0,5WP	4049,96	117,01	4140,63	78,67	86,21	0,392	90,01	2,337
10DE/0,5WP	4442,73	97,35	4371,96	27,14	83,84	1,447	75,84	3,462
15DE/0,5WP	5055,78	149,90	4887,23	276,66	75,44	2,259	79,10	3,413
2,5DE/1WP	3801,44	46,11	3705,34	81,70	84,03	1,061	84,57	1,544
5DE/1WP	3986,93	20,46	3913,77	30,88	87,62	0,965	84,16	2,215
10DE/1WP	4426,83	121,24	4192,02	196,99	81,16	2,149	79,35	3,701
15DE/1WP	5156,79	100,89	4534,11	41,84	73,21	2,101	72,31	2,641
2,5DE/0,5WTH*	3808,79	52,36	3799,215	74,85	87,93	0,979	89,69	0,729
5DE/0,5WTH*	4001,11	112,42	3963,133	56,93	86,77	0,883	86,01	3,546
10DE/0,5WTH*	4243,82	17,07	4175,561	125,79	83,02	0,892	85,11	4,205
15DE/0,5WTH*	4363,05	169,08	4397,266	184,36	79,32	2,042	80,54	5,178
2,5DE*	3842,18	169,21	3851,123	122,23	101,94	2,067	100,92	1,298
5DE*	4003,80	113,12	3998,254	193,21	95,01	2,007	96,12	2,198
10DE*	4125,07	118,45	4118,98	98,712	88,92	1,036	90,12	1,243
15DE*	4467,27	55,16	4369,31	95,069	83,97	0,862	77,50	3,49
PLA*	3519,54	41,37	3807,756	40,214	96,15	0,297	103,08	3,378

*- przykład odniesienia

Tabela 5. Udarność – próbki kondycjonowane w temperaturze pokojowej (TP) i 5 dni w komorze klimatycznej (KK)

	Udarność TP [kJ/m^2]	**SD**	**Udarność KK [kJ/m^2]**	**SD**
2,5DE/0,5WP	23,86	2,27	29,43	2,32
5DE/0,5WP	17,95	1,75	27,12	2,89
10DE/0,5WP	16,57	1,43	20,49	2,24
15DE/0,5WP	16,21	2,71	20,84	1,00
2,5DE/1WP	19,33	1,35	26,99	2,22
5DE/1WP	17,78	1,61	24,65	1,88
10DE/1WP	14,44	1,63	22,02	0,67
15DE/1WP	12,91	1,96	13,87	2,63
2,5DE/0,5WTH*	22,71	2,94	23,18	3,46
5DE/0,5WTH*	25,57	1,74	26,94	3,40
10DE/0,5WTH*	17,93	1,18	26,20	2,64
15DE/0,5WTH*	16,18	2,58	25,29	4,39
2,5DE*	20,76	2,79	21,17	2,21
5DE*	18,76	2,30	19,47	1,98
10DE*	16,40	0,77	18,21	1,43
15DE*	15,53	1,41	19,25	2,06
PLA*	19,54	0,90	24,77	1,95

*- przykład odniesienia

Zastrzeżenia patentowe

1. Biokompozyt, **znamienny tym**, że składa się z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego) stanowiącego osnowę biokompozytu, ziemi okrzemkowej stanowiącej wypełniacz oraz wosku pszczelego stanowiącego czynnik reologiczny, przy czym zawartość poszczególnych składników wynosi odpowiednio 84–97%, 2,5–15% oraz 0,5–1%.
2. Sposób wytwarzania biokompozytu określonego zastrz. 1, **znamienny tym**, że
   a) homogenizuje się poli(kwas mlekowy) w postaci granulatu, surową ziemię okrzemkową stanowiącą 5–30% homogenizatu oraz wosk pszczeli stanowiący 1–2% homogenizatu, w zakresie temperatur od 180°C do 230°C korzystnie 205°C do 215°C;
   b) mieli się komponenty;
   c) wtryskuje się produkt mielenia w temperaturze 195–210°C;
   d) rozcieńcza się produkt mielenia 1:1 czystym polilaktydem i otrzymuje się biokompozyt o zawartości ziemi okrzemkowej 2,5–15% oraz zawartości wosku pszczelego 0,5–1%;
   e) kondycjonuje się biokompozyt przez 5 dni w temperaturze pokojowej i/lub 5 dni w komorze klimatycznej w 10 cyklach grzania-chłodzenia 6 h w +50°C i 6 h w -10°C w każdym cyklu.

Rysunki

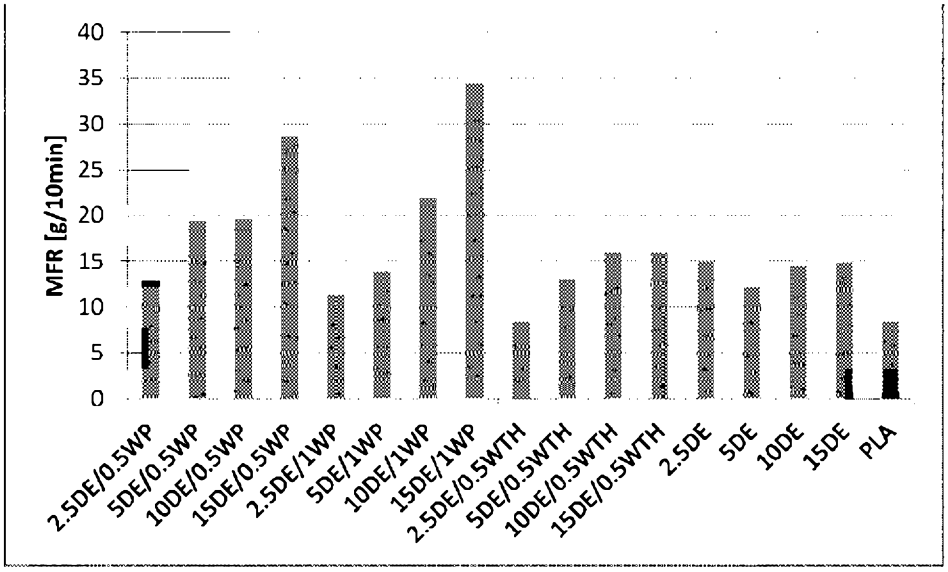


Fig. 1

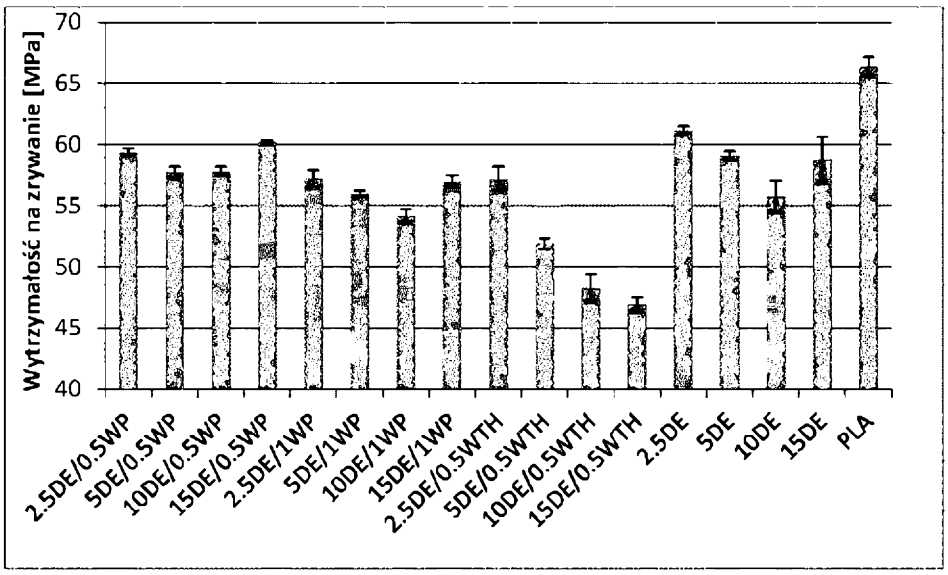


Fig. 2

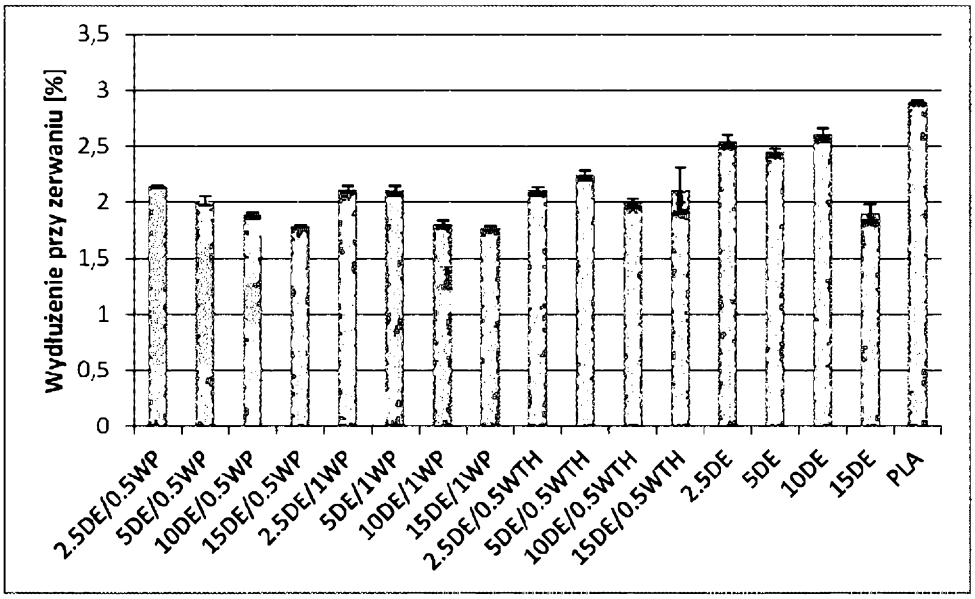

Wydłużenie przy zerwaniu [%]
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 3

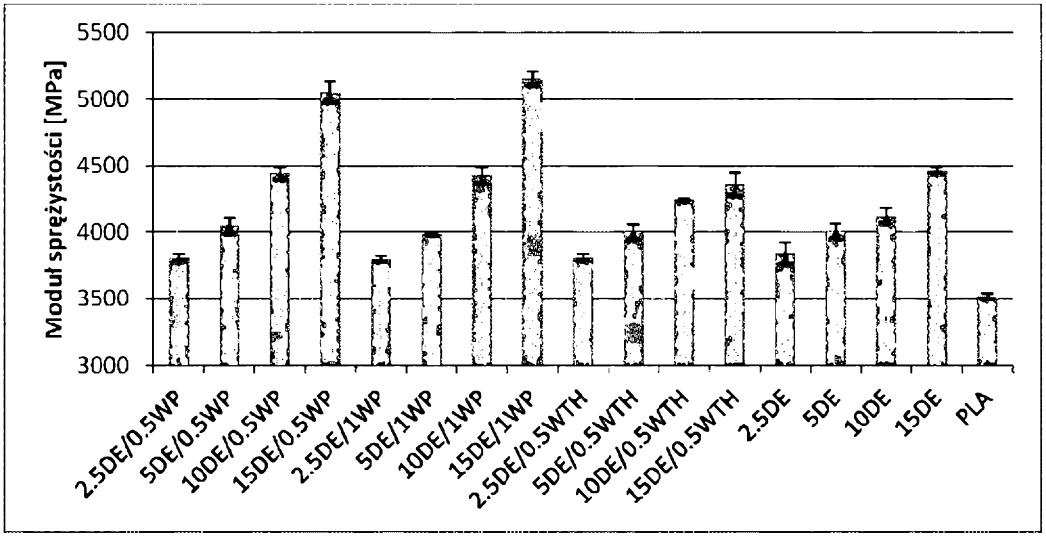

Moduł sprężystości [MPa]
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 4

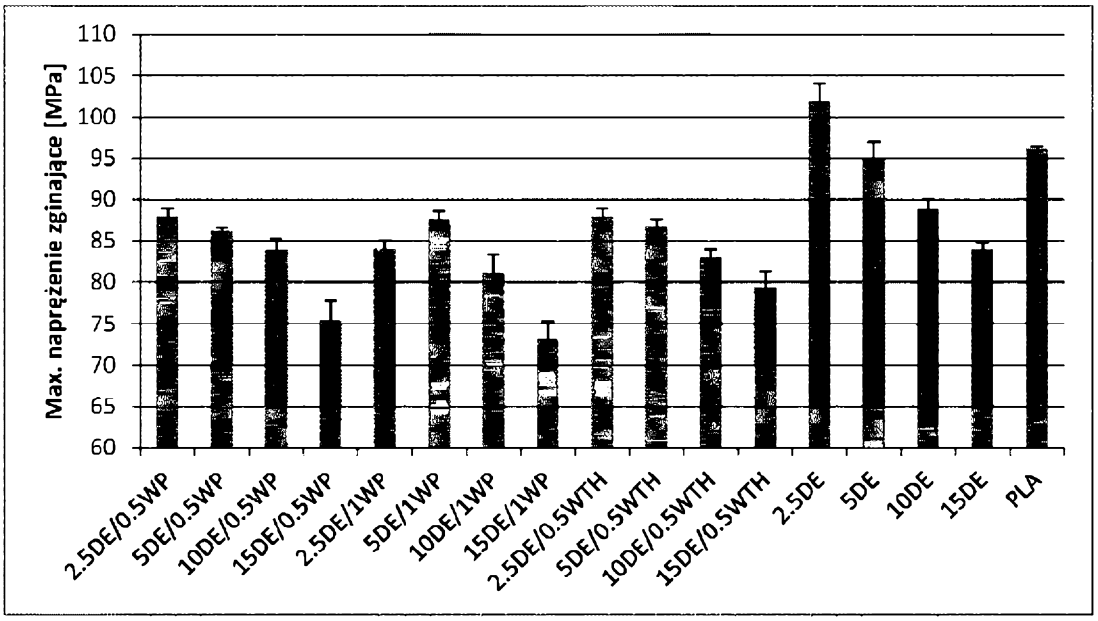

Max. naprężenie zginające [MPa]
110
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 5

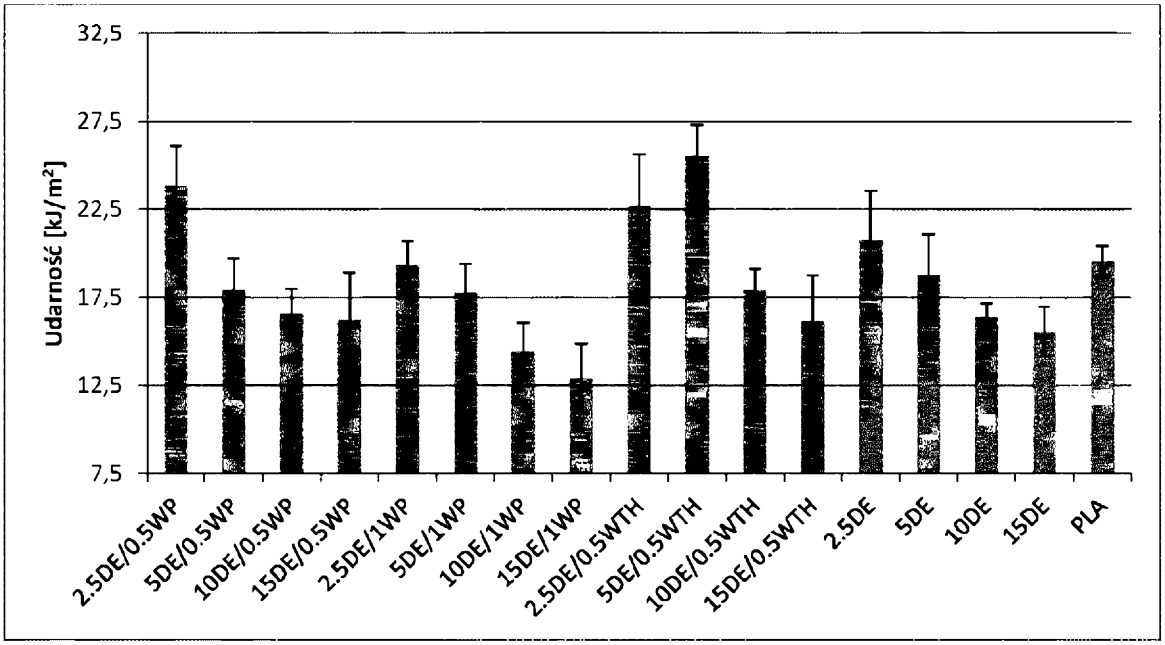

Udarność [kJ/m²]
32,5
27,5
22,5
17,5
12,5
7,5
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 6

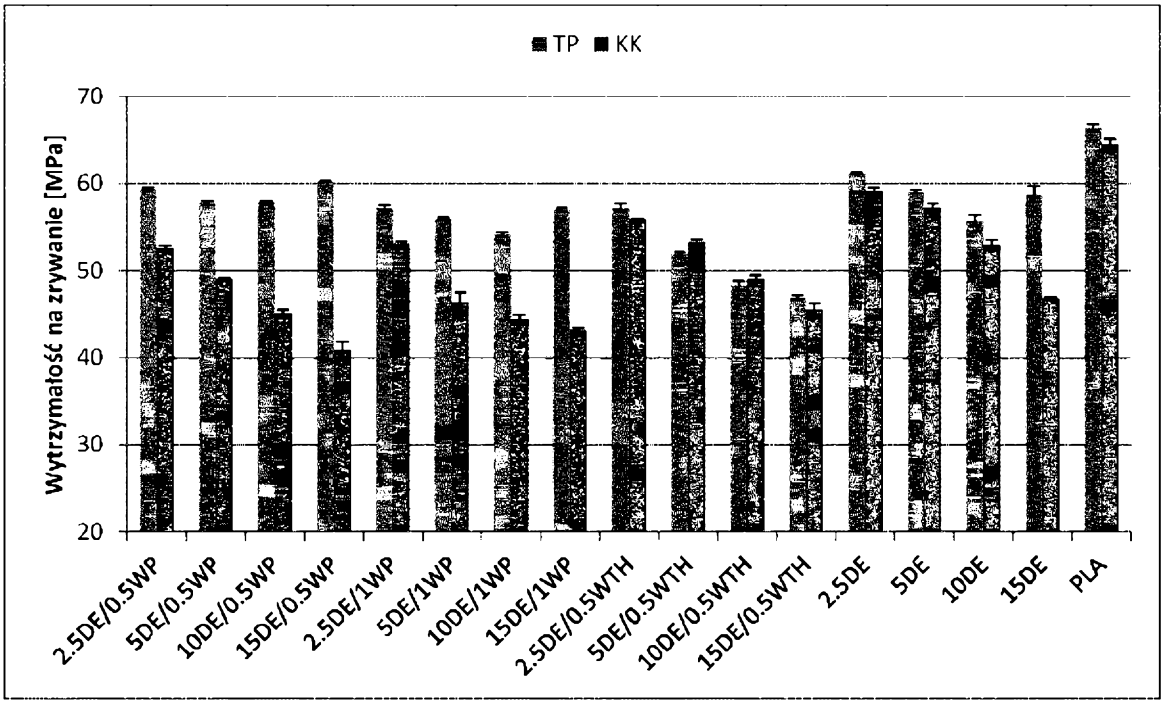

TP KK
Wytrzymałość na zrywanie [MPa]
70
60
50
40
30
20
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 7

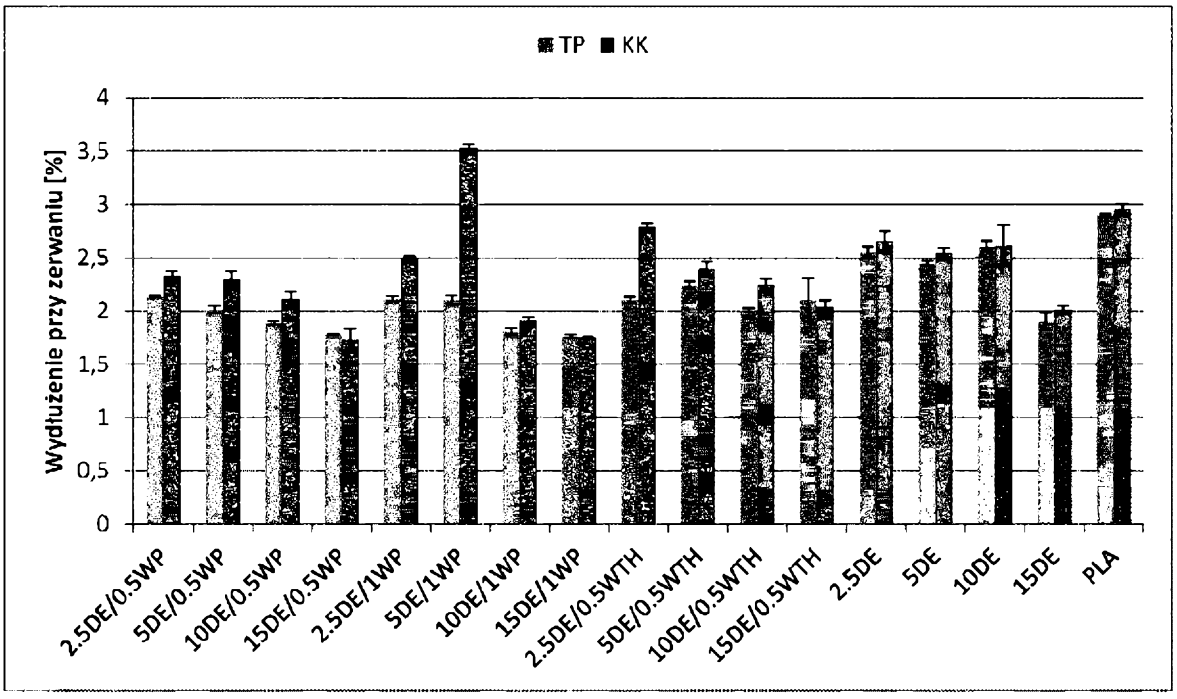

TP KK
Wydłużenie przy zerwaniu [%]
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 8

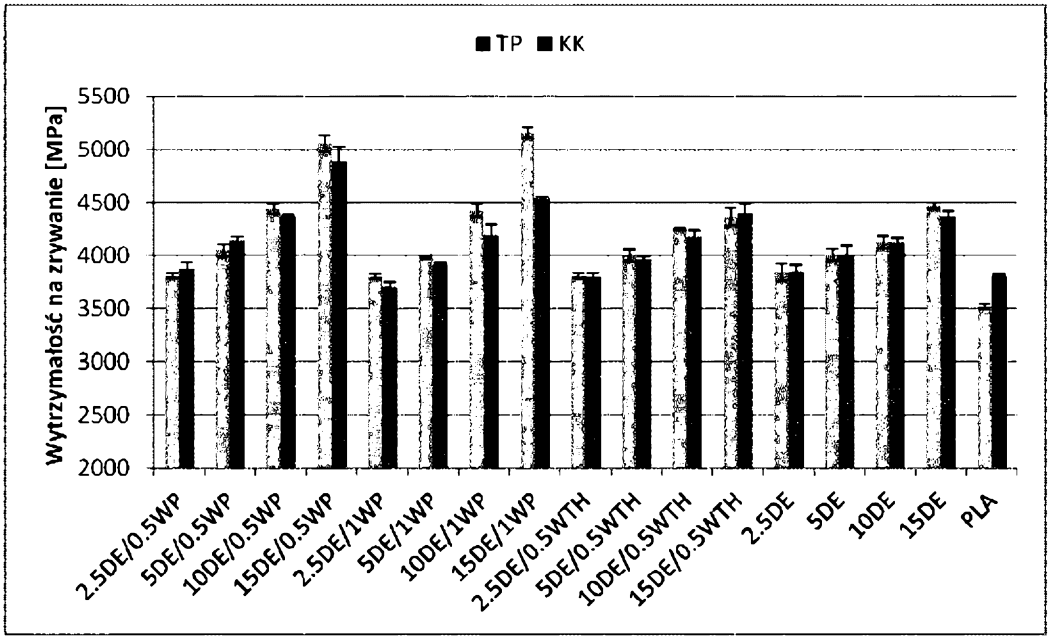

TP KK
Wytrzymałość na zrywanie [MPa]
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 9

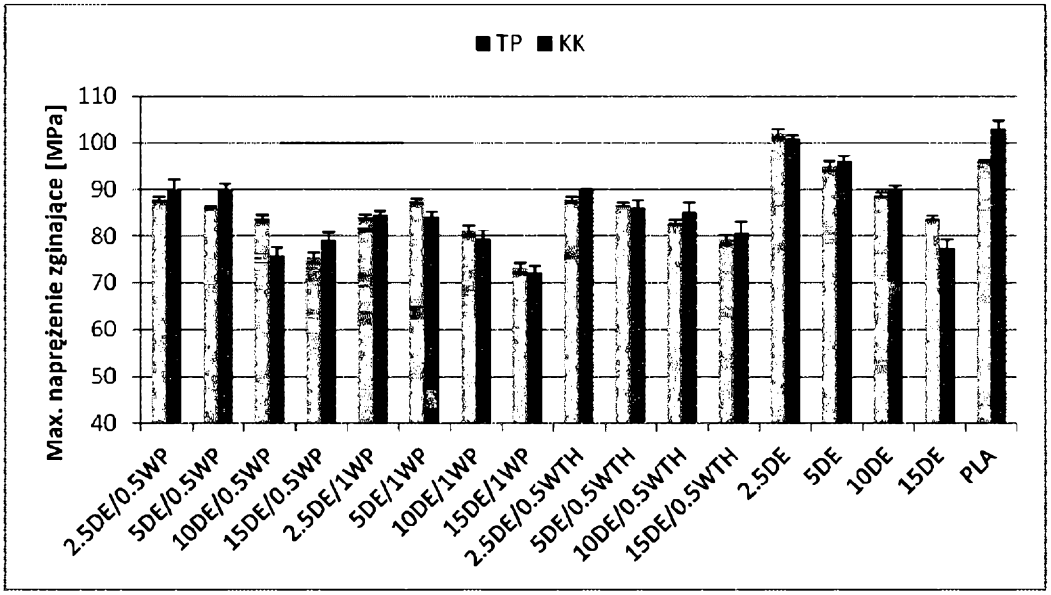

TP KK
Max. naprężenie zginające [MPa]
110
100
90
80
70
60
50
40
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 10

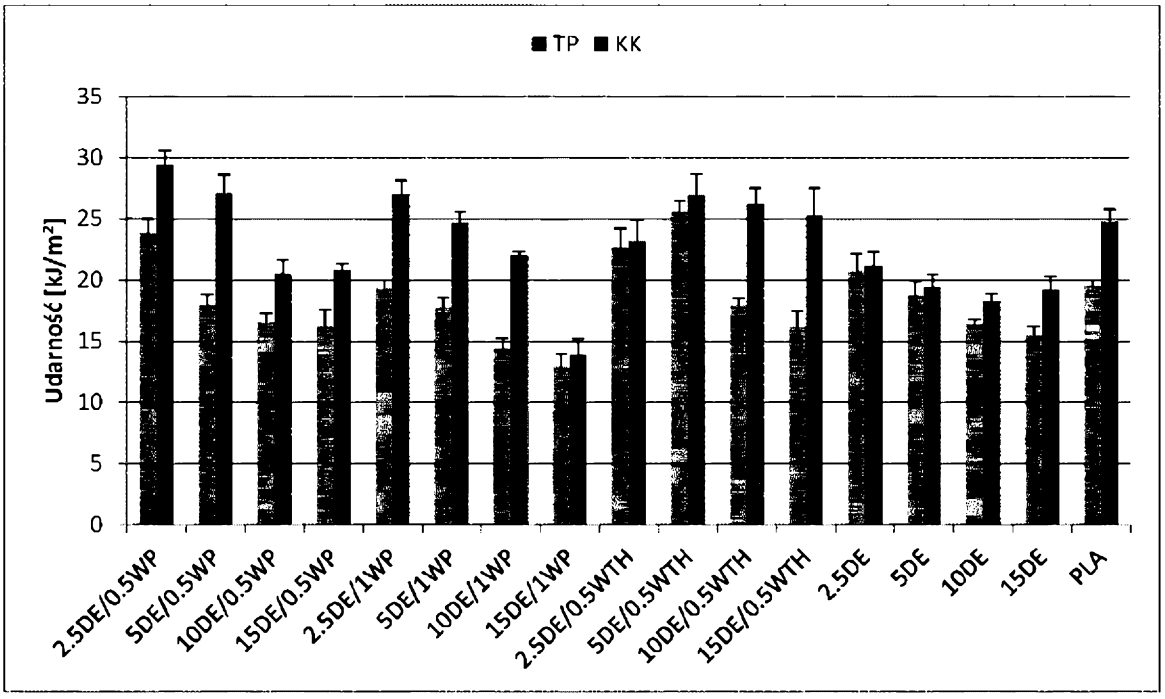

TP
KK
Udarność [kJ/m²]
35
30
25
20
15
10
5
0
2.5DE/0.5WP
5DE/0.5WP
10DE/0.5WP
15DE/0.5WP
2.5DE/1WP
5DE/1WP
10DE/1WP
15DE/1WP
2.5DE/0.5WTH
5DE/0.5WTH
10DE/0.5WTH
15DE/0.5WTH
2.5DE
5DE
10DE
15DE
PLA

Fig. 11