

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241660**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416558**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2016**

(51) Int.Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/017 (2018.01)

(54) **Sposób otrzymywania modyfikowanych grafenem polimerów termoplastycznych
o właściwościach antystatycznych oraz o podwyższonej wytrzymałości
i konduktywności**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.11.2022 WUP 46/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**

**INNO PLAST TECHNOLOGIES SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ SWINAREW, Mysłowice, PL

TOMASZ FLAK, Wojkowice, PL

MONIKA BŁASZCZYK, Sosnowiec, PL

ARTUR GÓRECKI, Katowice, PL

ŁUKASZ MIKŁOWSKI, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 241660 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanych grafenem polimerów termoplastycznych o właściwościach antystatycznych oraz o podwyższonej wytrzymałości i konduktywności, w postaci poliestrów, zwłaszcza poliwęglanu, poliakrylanów, zwłaszcza poli(metakrylanu metylu) i poliolefin, zwłaszcza polistyrenu. Modyfikowane polimery otrzymane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie zwłaszcza jako materiał wykorzystywany w druku przestrzennym.

Tworzywa sztuczne, mimo daleko idącego postępu w ich projektowaniu, wciąż obarczone są wieloma niedoskonałościami. Do najważniejszych cech tworzyw sztucznych, które ograniczają możliwe pola zastosowania ich w przemyśle należą stosunkowo wysoka palność wielu tworzyw, niska odporność mechaniczna i wysoka rezystancja, która korzystna jest wprawdzie z punktu widzenia zastosowań izolacyjnych, lecz problematyczna w przypadku nowoczesnych wyświetlaczy i układów fotowoltaicznych.

Nanocząstki grafenu cechują się wytrzymałością wyższą od stali konstrukcyjnej, dobrym przewodnictwem, prawie 100%-ową przepuszczalnością promieniowania elektromagnetycznego w tym UV, VIS i IR oraz właściwościami antystatycznymi.

Tworzywa sztuczne modyfikowane grafenem zyskują część cech modyfikatora. Istotnym czynnikiem limitującym stosowanie tego rozwiązania są występujące czasami problemy z kompatybilnością i praktycznym aspektem modyfikacji tworzyw.

Ze stanu techniki znane są liczne materiały wykorzystywane w druku przestrzennym [Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials Volume 57, April 2016, Pages 139–148; Materials Science and Engineering: C Volume 38, 1 May 2014, Pages 55–62; Journal of Pharmaceutical Sciences Volume 104, Issue 3, March 2015, Pages 1099–1107].

Dość powszechnie stosowanym materiałem jest przykładowo polilaktyd (PLA) – polimer należący do grupy poliestrów alifatycznych, wytwarzany z surowców naturalnych, jak na przykład mączka kukurydziana, dzięki czemu jest on w pełni biodegradowalny. Polimer ten posiada właściwości podobne do akrylonitrylo-butadieno-styrenu (ABS) [Composites Part B: Engineering Volume 86, 1 February 2016, Pages 36–39; Additive Manufacturing Volume 6, April 2015, Pages 16–29] ale jest bardziej kruchy. PLA może być stosowany zamiennie z ABS, chyba że nie pozwala na to specyfika określonej drukarki. W procesie druku PLA nie wymaga podgrzewanego stołu, ponieważ nie kurczy się w trakcie ochładzania. Tworzywo to nadaje się do szybkich, ozdobnych wydruków.

Innym stosowanym w druku przestrzennym tworzywem jest poliwęglan [Dental Materials Volume 32, Issue 1, January 2016, Pages 54–64]. Jest to termoplastyczne tworzywo o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i dużej przezroczystości. Jego twardość i odporność na ściskanie jest zbliżona do aluminium. Poliwęglan jest stosowany wszędzie tam, gdzie potrzebne jest przezroczyste tworzywo o wyjątkowo dobrych parametrach mechanicznych. Jest wykorzystywany między innymi przy produkcji szyb odpornych na stłuczenie, butelek dla niemowląt, czy płyt CD. W przypadku druku przestrzennego, jest on stosowany w technologii FDM (Fused Deposition Modeling) jako zamiennik dla ABS, jednakże do jego użytkowania potrzebna jest odpowiednio przystosowana drukarka, czego powodem jest wyższa temperatura topnienia materiału. Wydruki z poliwęglanu można wyginać i rozciągać jak twardą gumę (na ile pozwala na to ich konstrukcja), przynajmniej do czasu, aż nie pękną lub się złamią.

Pomimo, że na rynku znane są – między innymi wyżej opisane – materiały stosowane w druku przestrzennym, to wciąż istnieje duże zapotrzebowanie na nowe materiały, o właściwościach antystatycznych, odpornych na działanie wysokich temperatur i promieniowania UV, zwłaszcza mieszanek poliestrowych – poliwęglanowych.

W związku z powyższym zaistniała potrzeba opracowania nowego sposobu otrzymywania materiałów wykazujących powyższe właściwości.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania modyfikowanych grafenem polimerów termoplastycznych o właściwościach antystatycznych oraz o podwyższonej wytrzymałości i konduktywności, w postaci poliestrów, zwłaszcza poliwęglanu, poliakrylanów, zwłaszcza poli(metakrylanu metylu) i poliolefin, zwłaszcza polistyrenu, polegający na tym, że do reaktora wprowadza się od 5 do 20%-ową, korzystnie 15%-ową zawiesinę grafenu o rozmiarze cząstek od 20 nm do 300 nm w alkoholu lub amidzie, oraz gwiaździsty polioli o budowie sześcioramiennej i średniej masie cząsteczkowej z przedziału od 3000 do 20000, oba składniki łączy się w temperaturze otoczenia od 5°C do 60°C, korzystnie 25°C, mieszając do czasu uzyskania jednorodnej mieszaniny, w stosunku wagowym od 1:50 do 1:1000, po czym dodaje się czynnik sieciujący w postaci polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (PMDI) w ilości koniecznej do przeprowadzenia co najmniej dwóch grup OH w grupy NCO oraz katalizator

przejścia OH/NCO w ilości koniecznej do rozpoczęcia procesu sieciowania, następnie całość miesza się intensywnie, korzystnie do czasu zaniku egzotermii reakcji, celem najlepszej homogenizacji układu, po czym mieszaninę poddaje się działaniu obniżonego ciśnienia, korzystnie od 66,66 Pa (0,5 mmHg) do 5332,89 Pa (40 mmHg), przez czas od 50 do 360 minut, korzystnie 120 minut, w wyniku czego otrzymuje się poliuretan domieszkowany grafenem, który rozdrabnia się do rozmiarów drobin od 0,05 mm do 0,5 mm, korzystnie 0,2 mm, i miesza się z polimerem w postaci poliestru lub poliakrylanu lub poliolefiny, korzystnie przez czas od 20 do 100 minut, po czym otrzymaną mieszaninę blenduje się i wytłacza w postaci struny lub granulatu, korzystnie w temperaturze od 190°C do 300°C, odpowiedniej do zastosowanej klasy polimeru.

Korzystnie, jako alkohol stosuje się metanol lub etanol, najkorzystniej alkohol cukrowy (cukrol), zwłaszcza glikol lub glicerynę.

Korzystnie, jako amid stosuje się **N,N**-dimetyloformamid.

Korzystnie, jako gwiaździsty poliol stosuje się propoksyolat cyklicznego heksamery glicydolanu potasu.

Korzystnie, jako katalizator przejścia OH/NCO stosuje się katalizator cynoorganiczny, najkorzystniej 2-etyloheksanian cyny (II).

Korzystnie, poliuretan domieszkowany grafenem, miesza się z polimerem w stosunku wagowym od 1:100 do 1:1000.

Korzystnie, jako polimer stosuje się poliestr, poliakrylan lub poliolefinę, o masie cząsteczkowej tego samego rzędu co masa cząsteczkowa zastosowanego polioliu.

Korzystnie, jako poliestr stosuje się poliwęglan lub poli(tereftalan etylenu) (PET) lub polilaktyd.

Korzystnie, jako poliakrylan stosuje się poli(metakrylan metylu).

Korzystnie, jako poliolefinę stosuje się polistyren.

Korzystnie, do zawiesiny grafenu w alkoholu lub amidzie przed połączeniem jej z poliolem dodaje się nanowłókna celulozowe lub węglowe.

Opracowana mieszanka grafenu z gwiaździstym poliolem sześcioramiennym, ma postać pasty o zabarwieniu od jasno szarego do czarnego. Tak przygotowane domieszki, po poddaniu procesowi sieciowania w obecności PMDI są bierne chemicznie, odporne na działanie warunków atmosferycznych i wykazują dobrą stabilność termiczną w procesie przetwórstwa. Z tych względów stanowią doskonały zamiennik dla fluoropolimerów, co wiąże się ze znacznymi oszczędnościami kosztów materiałowych dla przetwórcy. Przedmieszka odznacza się bardzo dobrą stabilnością termiczną, bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i niską gęstością. Ze względu na wysoką masę cząsteczkową oraz gwiaździsty kształt syntezowanych makrocząsteczek polioliu, znacznie limitowana jest migracja domieszki na powierzchnię materiału. Materiał wyróżnia się też odpornością chemiczną.

Wskazane jako korzystny wariant dodanie do zawiesiny grafenu nanowłókien, na przykład węglowych lub celulozowych, zwiększa wytrzymałość materiału.

Zaletami polimeru otrzymanego sposobem według wynalazku, domieszkowanego grafenem są poprawione w stosunku do materiału wyjściowego właściwości mechaniczne, także w ekstremalnie niskich temperaturach oraz niski współczynnik wchłaniania wilgoci. Otrzymany materiał jest też bardzo odporny na chemikalia i rozpuszczalniki. Dodatkowo wykazuje właściwości antyelektrostatyczne. Materiał jest stabilny wymiarowo i odporny na ścieranie oraz zarysowania, posiada małą gęstość.

W przypadku opracowanego rozwiązania substancja aktywna jest homogenicznie rozmieszczona w tworzywie, więc zmiana właściwości jest niezależna od ścierania materiału. Aktywność tej substancji nie zmienia się z czasem, więc tym samym gwarantuje trwały efekt.

Tak przygotowany polimer umożliwia skuteczną jego obróbkę do najmniejszych tolerancji na konwencjonalnych maszynach do obróbki materiałów termoplastycznych, między innymi na wtryskarkach, wytłaczarkach lub plastifikatorach, nadaje się również do stosowania bezpośrednio jako filament w druku przestrzennym. Tworzywo szczególnie polecane jest w takich dziedzinach jak technika lotnicza, elektronika, technika medyczna, budowa maszyn i przemysł samochodowy, szeroko pojęte prototypowanie.

Przedmiot wynalazku, został bliżej zilustrowany przez poniższe przykłady realizacji.

Przykład 1

Do osuszonego reaktora o pojemności 200 cm³, w temperaturze otoczenia (tzw. temperaturze pokojowej) o wartości 25°C, wprowadzono 0,3 mL 10%-owej zawiesiny grafenu o rozmiarze cząstek od 100 nm do 300 nm w alkoholu etylowym, oraz 30 mL gwiaździstego polioliu o sześciu ramionach i śred-

niej masie cząsteczkowej od 3000 do 20000, w postaci propoksylatu cyklicznego heksameru glicydolanu potasu. Całość mieszano przez 20 minut, po czym dodano 12 mL polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (PMDI) oraz katalizator przejścia OH/NCO, którym był katalizator cyanoorganiczny w postaci 2-etyloheksanianu cyny (II) w ilości 1,5 μL , mieszano intensywnie 25 minut celem najlepszej homogenizacji układu, a następnie poddawano działaniu obniżonego ciśnienia o wartości 5332,89 Pa (40 mmHg), przez 120 minut. Otrzymany w ten sposób poliuretan domieszkowany grafenem, rozdrobniono w młynie kulowym planetarnym do rozmiarów drobin 0,1 mm i mieszano z poliwęglanem w stosunku wagowym 1:500 przez 35 minut. Otrzymałą mieszaninę zblendowano i wytłoczono w postaci struny, w temperaturze 225°C.

Przykład 2

Do osuszonego reaktora o pojemności 200 cm^3 , w temperaturze otoczenia (tzw. temperaturze pokojowej) o wartości 21°C, wprowadzono 0,5 mL 20%-owej zawiesiny grafenu o rozmiarze cząstek od 40 nm do 220 nm w alkoholu metylowym, oraz 60 mL gwiaździstego polioliu o sześciu ramionach i średniej masie cząsteczkowej od 3000 do 20000, w postaci propoksylatu cyklicznego heksameru glicydolanu potasu. Całość mieszano przez 30 minut, po czym dodano 4 mL polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (PMDI) oraz katalizator przejścia OH/NCO, którym był katalizator cyanoorganiczny w postaci 2-etyloheksanianu cyny(II) w ilości 6 μL , mieszano intensywnie 25 minut celem najlepszej homogenizacji układu, a następnie poddawano działaniu obniżonego ciśnienia o wartości 4666,28 Pa (35 mmHg), przez 280 minut. Otrzymany w ten sposób poliuretan domieszkowany grafenem, rozdrobniono w młynie kulowym planetarnym do rozmiarów drobin 0,1 mm i mieszano z poli(metakrylanem metylu) (PMMA) w stosunku wagowym 1:450 przez 60 minut. Otrzymałą mieszaninę zblendowano i wytłoczono w postaci struny, w temperaturze 290°C.

Przykład 3

Do osuszonego reaktora o pojemności 200 cm^3 , w temperaturze otoczenia (tzw. temperaturze pokojowej) o wartości 23°C, wprowadzono 0,35 mL 15%-owej zawiesiny grafenu o rozmiarze cząstek od 60 nm do 320 nm, w N,N-dimetyloformamidzie, oraz 40 mL gwiaździstego polioliu o sześciu ramionach i średniej masie cząsteczkowej od 3000 do 20000, w postaci propoksylatu cyklicznego heksameru glicydolanu potasu. Całość mieszano przez 45 minut, po czym dodano 20 mL polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (PMDI) oraz katalizator przejścia OH/NCO, którym był katalizator cyanoorganiczny w postaci 2-etyloheksanianu cyny (II) w ilości 16 μL , mieszano intensywnie 20 minut celem najlepszej homogenizacji układu, a następnie poddawano działaniu obniżonego ciśnienia o wartości 2666,45 Pa (20 mmHg), przez 130 minut. Otrzymany w ten sposób poliuretan domieszkowany grafenem rozdrobniono w młynie kulowym planetarnym do rozmiarów drobin 0,3 mm i mieszano z polistyrenem w stosunku wagowym 1:250 przez 100 minut. Otrzymałą mieszaninę zblendowano i wytłoczono w postaci struny, w temperaturze 190°C.

Modyfikowane polimery otrzymane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie zwłaszcza jako materiał wykorzystywany w druku przestrzennym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanych grafenem polimerów termoplastycznych o właściwościach antystatycznych oraz o podwyższonej wytrzymałości i konduktywności, w postaci poliestrów, zwłaszcza poliwęglanu, poliakrylanów, zwłaszcza poli(metakrylanu metylu) i poliolefin, zwłaszcza polistyrenu, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się od 5 do 20%-ową, korzystnie 15%-ową zawiesinę grafenu o rozmiarze cząstek od 20 nm do 300 nm w alkoholu lub amidzie, oraz gwiaździsty polioli o budowie sześcioramiennej i średniej masie cząsteczkowej z przedziału od 3000 do 20000, oba składniki łączy się w temperaturze otoczenia od 5°C do 60°C, korzystnie 25°C, mieszając do czasu uzyskania jednorodnej mieszaniny, w stosunku wagowym od 1:50 do 1:1000, po czym dodaje się czynnik sieciujący w postaci polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (PMDI) w ilości koniecznej do przeprowadzenia co najmniej dwóch grup OH w grupy NCO oraz katalizator przejścia OH/NCO w ilości koniecznej do rozpoczęcia procesu sieciowania, następnie całość miesza się intensywnie, korzystnie do czasu zaniku egzotermii reakcji, celem najlepszej homogenizacji układu, po czym mieszaninę poddaje się działaniu obniżonego ciśnienia, korzystnie od 66,66 Pa (0,5 mmHg) do 5332,89 Pa

- (40 mmHg), przez czas od 50 do 360 minut, korzystnie 120 minut, otrzymując poliuretan domieszkowany grafenem, który rozdrabnia się do rozmiarów drobin od 0,05 mm do 0,5 mm, korzystnie 0,2 mm, i miesza się z polimerem w postaci poliestru lub poliakrylanu lub poliolefiny, korzystnie przez czas od 20 do 100 minut, po czym otrzymaną mieszaninę blenduje się i wytłacza w postaci struny lub granulatu, korzystnie w temperaturze od 190°C do 300°C, odpowiedniej do zastosowanej klasy polimeru.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się metanol lub etanol, najkorzystniej alkohol cukrowy (cukrol), zwłaszcza glikol lub glicerynę.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako amid stosuje się **N,N**-dimetyloformamid.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gwiaździsty polioliol stosuje się propoksyilat cyklicznego heksamery glicydolanu potasu.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator przejścia OH/NCO stosuje się katalizator cynoorganiczny, najkorzystniej 2-etyloheksanian cyny (II).
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poliuretan domieszkowany grafenem, miesza się z polimerem w stosunku wagowym od 1:100 do 1:1000.
 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer stosuje się poliester, poliakrylan lub poliolefinę, o masie cząsteczkowej tego samego rzędu co masa cząsteczkowa zastosowanego polioliu.
 8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliester stosuje się poliwęglan lub poli(tereftalan etylenu) (PET) lub polilaktyd.
 9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliakrylan stosuje się poli(metakrylan metylu).
 10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliolefinę stosuje się polistyren.
 11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do zawiesiny grafenu w alkoholu lub amidzie przed połączeniem jej z poliolem dodaje się nanowłókna celulozowe lub węglowe.