

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247452 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440888**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.09 BUP 41/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.07.07 WUP 27/2025**

(51) MKP:

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**GRZEGORZ BORKOWSKI, Suchy Las, PL
ROBERT PRZEKOP, Suchy Las, PL
MARTA DOBROSIELSKA, Szczecin, PL
AGNIESZKA MARTYŁA, Opalenica, PL
PIOTR MARCINIĄK, Konin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Matkowska-Pieszko,
Poznań, PL**

(54) Tytuł:

**Biokompozyt polimerowy na bazie polilaktydu PLA i węglanowych osadów jeziornych CLS
oraz sposób jego otrzymywania**

PL 247452 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biokompozyt polimerowy na bazie polilaktydu (PLA) i węglanowych osadów jeziornych (CLS – carbonate lake sediments) oraz sposób jego otrzymywania, mający zastosowanie w przemyśle budowlanym (elementy dekoracyjne), motoryzacyjnym oraz RTV – AGD.

Osady jeziorne zawierają w różnych proporcjach składniki mineralne niewęglanowe i węglanowe oraz składnik organiczny. Niewęglanowy składnik mineralny obejmuje elementy terygeniczne oraz pochodzenia biogenicznego. Składnik organiczny zawiera elementy pochodzenia roślinnego, zwierzęcego, wytwory ich przemiany materii oraz rozkładu, jak również powstałe w trakcie diagenety, co zostało przedstawione w: Tobolski K., *Przewodnik do oznaczania torfów i osadów jeziornych*. Vademecum Geobotanicum, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa; 2000. Źródłem materii mineralnej w jeziorze są produkty denudacji chemicznej dostarczane wodami podziemnymi i powierzchniowymi oraz produkty denudacji mechanicznej, pochodzące głównie z procesów erozyjnych zilustrowane w: Lange, W. *Metody badań fizycznolimnologicznych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk; 1993. Dominującym osadem polskich jezior jest gytia wapienna o zróżnicowanej zawartości węglanów. Osad ten wypełnia przeważającą część misy jeziornej. W osadach jezior eutroficznym występuje gytia o zawartości węglanu wapnia powyżej 80%, nazywana kredą jeziorną. Barwa gytii i kredy jeziornej oraz ich konsystencja zmienia się wraz z głębokością. Im głębiej położone osady, tym ich barwa ciemniejsza, a zawartość wody mniejsza. W jeziorach powierzchniowa warstwa osadów jest nawodniona najczęściej w ok. 80–95%. Nawodnienie maleje wraz z głębokością w wyniku kompaktacji osadów i osiąga wielkość rzędu 65% na głębokości 5 m (Choiński, A. *Wybrane zagadnienia z limnologii fizycznej Polski*. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań; 1985).

Osady denne, podobnie jak inne materiały pochodzenia naturalnego, mogą być wykorzystywane jako wypełniacze kompozytów. Do wypełniaczy naturalnych należą m.in. celuloza mikrokryształiczna, włókna celulozowe, drewno omówione w: Arockiam, J.; Subramanian, K.; Padmanabhan, R.G.; Selvaraj, R.; Bagal, D.K.; Rajesh, S., A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing, *Materials Today: Proceedings*, 2021, a także amorficzna ziemia okrzemkowa zilustrowana w: Dobrosielska, M.; Przekop, R.E.; Sztorch, B.; Brząkański, D.; Zgłobnicka, I.; Łepicka, M.; Dobosz, R.; Kurzydłowski, K.J., Biogenic, Composite Filaments Based on Polylactide and Diatomaceous Earth for 3D Printing. *Materials* 2020, 13, pp. 4632–4654. Dzięki wypełniaczom uzyskuje się nie tylko poprawę właściwości fizykochemicznych, ale także wzrost biodegradowalności kompozytu. Matrycą omawianego kompozytu jest polilaktyd (PLA). Polilaktyd (PLA) jest jednym z głównych materiałów na rynku polimerów biodegradowalnych (Platt, D.K., *Biodegradable Polymers: Market Report*; Smithers Rapra Limited: Shawbury, UK, 2006, Henton, D.E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic acid technology. *Nat. Fibers Biopolym. Biocomposites* 2005, 48674, pp. 527–577. Chen, P.; Liang, X.; Xu, Y.; Zhou, Y.; Nie, W., Enhanced thermal and mechanical properties of PLA/MoS₂ nanocomposites synthesized via the in-situ ring-opening polymerization. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 440, 1143–1149). PLA to liniowy poliestr alifatyczny, który powstaje w wyniku polimeryzacji z monomerów kwasu mlekowego. Monomery te otrzymuje się w wyniku fermentacji skrobi np. z kukurydzy lub buraka cukrowego, co ilustruje Platt, D.K., *Biodegradable Polymers: Market Report*; Smithers Rapra Limited: Shawbury, UK, 2006 i Henton, D.E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic acid technology. *Nat. Fibers Biopolym. Biocomposites* 2005, 48674, pp. 527–577. Polilaktyd jest często wykorzystywany jako materiał opakowaniowy, ale poza zastosowaniami opakowaniowymi, biopolimery mogą być wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu, takich jak rolnictwo, motoryzacja, budownictwo, czy sprzęt elektroniczny. Polilaktyd, podobnie jak inne biopolimery, ma swoje słabe strony pod względem niektórych właściwości, np. niska udarność, niska bariera gazowa, niewielka odporność termiczna i niska szybkość krystalizacji: Chen, P.; Liang, X.; Xu, Y.; Zhou, Y.; Nie, W., *Enhanced thermal and mechanical properties of PLA/MoS₂ nanocomposites synthesized via the in-situ ring-opening polymerization*. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 440, 1143–1149. Zubir, N.H.M.; Sam, S.T.; Zulkepli, N.N.; Omar, M.F. The effect of rice straw particulate loading and polyethylene glycol as plasticizer on the properties of polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate blends. *Polym. Bull.* 2018, 75, pp. 61–76. Obuchi, S.; Ogawa, S., Packaging and Other Commercial Applications. In *Poly(Lactic Acid)*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp.457–467. Z tego też względu poszukuje się metod modyfikacji takich polimerów poprzez wprowadzenie do ich matrycy np. (nano)wypełniaczy, plastifikatorów, środków zmniejszających palność przedstawione m.in. w: Paul, M.A.; Alexandre, M.; Degée, P.; Henrist, C.; Rulmont, A.; Dubois, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: Thermal and morphological study. *Polymer* 2002, 44, pp. 443–450; Pluta, M., Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer* 2004, 45, pp.

8239–8251; Murariu, M.; Bonnaud, L.; Yoann, P.; Fontaine, G.; Bourbigot, S.; Dubois, P. New trends in polylactide (PLA)-based materials: "Green" PLA-Calcium sulfate (nano)composites tailored with flame retardant properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, pp. 374–381; Bleach, N.C.; Nazhat, S.N.; Tanner, K.E.; Kellomäki, M.; Tömmälä, P., Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate-Polylactide composites. *Biomaterials* 2002, 23, pp. 1579–1585; Murariu, M.; Dechief, A.L.; Paint, Y.; Berlier, K.; Bonnaud, L.; Dubois, P., The "green" challenge: High performance PLA (nano) composites. *JEC Compos. Mag.* 2008, 45, pp. 66–69; Solarski, S.; Ferreira, M.; Devaux, E.; Fontaine, G.; Bachelet, P.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Coszach, P.; Murariu, M.; Da Silva Ferreira, A.; et al., Designing polylactide/clay nanocomposites for textile applications: Effect of processing conditions, spinning, and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 109, pp. 841–851; Tanase-Opedal, M.; Espinosa, E.; Rodriguez, A.; Chinga-Carrasco, G. Lignin: A Biopolymer from Forestry Biomass for Biocomposites and 3D Printing. *Materials* 2019, 12, pp. 3006; Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Jorda-Vilaplana, A.; Fenollar, O.; Montanes, N.; Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth, *Polymer Int.* 2019, 68(5): 893–903; Dobrosielska, M.; Przekop, R.E.; Sztorch, B.; Brząkański, D.; Zgłobicka, I.; Łepicka, M.; Dobosz, R.; Kurzydłowski, K.J.: Biogenic Composite Filaments Based on Polylactide and Diatomaceous Earth for 3D Printing, *Materials*; 2020, 13(20), 4632–4654.

Istnieje kilka rodzajów polilaktydów, które różnią się między sobą budową łańcucha polimerowego, a różnice te wynikają z zastosowania różnych odmian laktydów w procesie produkcji. Wyróżniamy więc poli(L-laktyd) (PLLA), poli(D-laktyd) (PLDA) oraz amorficzny poli(D,L-laktyd) (PDLLA), wytworzone odpowiednio z poli(L-laktydu), poli(D-laktydu), mieszaniny poli(L-laktydu) i poli(D-laktydu). Polilaktydy otrzymywane tą samą metodą a różnią się między sobą masami cząsteczkowymi, co wpływa na ich właściwości i potencjalne zastosowanie. W opisywanym biokompozycie zastosowano dwa typy polilaktydów, tj. polilaktyd o masie cząsteczkowej 190.000 g/mol oraz 210.000 g/mol. Wskaźnik szybkości płynięcia dla obu jest na poziomie wyższym niż 8 g/10 min, wydłużenie przy zerwaniu jest na poziomie wyższym niż 2% a wytrzymałość na rozciąganie większe niż 58 MPa.

W zgłoszeniu patentowym WO2011085332A1 opisano proces wytwarzania papieru lub innych produktów z wykorzystaniem kompozytu zawierającego mieszaninę od 25% do 80% węgla wapnia z biodegradowalną matrycą biopolimerową wykonaną z surowców odnawialnych, w tym kwasu polimlekowego (PLA), białek sojowych, polihydroksyalkanianu, polihydroksymaślanu i/lub skrobi z kukurydzy, pszenicy, tapioki, ziemniaków lub podobnych. Zgłoszenie patentowe CN109749380A opisuje otrzymywanie produktu papierniczego z węgla wapnia oraz co najmniej jeden z poliglikolidów i polilaktydów oraz dodatków uzupełniających, przy czym węgiel wapnia pochodzi ze źródeł naturalnych. Zaletą biodegradowalnego papieru są dobre właściwości degradacyjne, to jest zmniejszenie stopnia degradacji przez mikroorganizmy o 99,2% oraz zagwarantowanie dobrych właściwości mechanicznych takich jak dobra lepko sprężystość i dobra zdolność pełzania.

Opis zgłoszenia patentowego CN101519526A przedstawia wynalazek polegający na sposobie otrzymywania materiału kompozytowego zawierającego kwas polimlekowy i dwutlenek krzemu.

Zgłoszenie patentowe CN102746627A przedstawia kompozyt kwasu polimlekowego i diatomitu (ziemi okrzemkowej) oraz sposób jego otrzymywania. Kompozyt kwasu polimlekowego i diatomitu otrzymuje się przez mieszanie i wyłaczanie następujących surowców (wagowo): 60–80 części kwasu polimlekowego, 20–40 części diatomitu, 1,2–1,9 części plastifikatora, 0,2–0,7 części aktywatora, 1–2 części odczynnika sprzęgającego i 0,2–0,3 części przeciwutleniacza. Otrzymany kompozyt kwasu polimlekowego i diatomitu może być formowany w kolorze brązowym w sposób naturalny bez dodatku pigmentu chemicznego i posiada doskonałe właściwości użytkowe.

W zgłoszeniu patentowym US2011049425A1 przedstawiono biodegradowalny kompozyt zawierający 80–85 części wagowych matrycy polilaktydowej i 20–30 części wagowych cząstek absorbujących wodę rozproszonych w matrycy. Cząstkami pochłaniającymi wodę są: polisacharydy, polimery biodegradowalne, naturalny węgiel wapnia i węgiel aktywny.

Zgłoszenie patentowe CN107033561A opisuje materiał kompozytowy zawierający kwas polimlekowy i modyfikowany węgiel wapnia. Materiał kompozytowy zawiera następujące składniki (w procentach wagowych): 20–40% zmodyfikowanego węgla wapnia, 0,5–1,0% przeciwutleniacza, 1–2% stearynianu cynku jako stabilizatora termicznego, 1–3% kwasu stearynowego i pozostałą część kwasu polimlekowego.

Zgłoszenie patentowe WO2011103319A2 przedstawia wynalazek w postaci wielowarstwowej folii PLA o właściwościach barierowych, zawierającej jeden lub więcej dodatków. Dodatek może obniżać temperaturę zeszklenia polilaktydu, aby zwiększyć zakres środowisk, w których folia polilaktydowa

może ulegać degradacji. Można dodać plastifikator w celu obniżenia temperatury zeszklenia, aby ułatwić degradację w niższych temperaturach. Do warstwy folii PLA można dodać węglan wapnia.

W zgłoszeniach patentowych CN112175368A i CN112210199A przedstawiono rozwiązania dotyczące materiałów kompozytowych na bazie polilaktydu do druku 3D, które są przygotowane z następujących surowców (w częściach wagowych): 100 części kwasu polimlekowego, 1–5 części węglanu wapnia, 1–5 części środka antybakteryjnego obciążonego cynkiem z mydlnicy lekarskiej, 1–2 części kompatybilizatora, 1–2 części środka smarnego, 2–3 części uelastycznacza i 2–3 części plastifikatora.

Zgłoszenie patentowe CN102875834A przedstawia wynalazek dotyczący sposobu wysokociśnieniowego formowania porowatego materiału z kwasu polimlekowego (PLA) do inżynierii tkankowej, który obejmuje następujące etapy: przeprowadzenie formowania ciśnieniowego za pomocą samodzielnie wykonanej formy wysokociśnieniowej w celu uzyskania materiałów kompozytowych PLA/CaCO₃ o różnej zawartości węglanu wapnia (CaCO₃) w określonych warunkach technologicznych oraz przygotowanie porowatego materiału z polilaktydu.

Zgłoszenie patentowe CN112210199A zawiera opis wynalazku należącego do materiałów kompozytowych nano-węglan wapnia/kwas polimlekowy (PLA) i sposobu jego przygotowania. Materiał kompozytowy składa się z następujących składników: 100 części kwasu polimlekowego, 1–5 części węglanu wapnia, 1–5 części zmodyfikowanego sapindozydowego środka antybakteryjnego, 1–2 części kompatybilizatora, 1–2 części środka smarującego i 2–3 części środka uelastyczniającego.

W publikacji Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Jorda-Vilaplana, A.; Fenollar, O.; Montanes, N. (Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly(lactic acid) and diatomaceous earth, *Polymer Int.* 2019, 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/środków sprzęgających takich jak (3-glicydyloksypropylo)trimetoksylan, 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 pracy Dobrosielska, M.; Przekop, R.E.; Sztorch, B.; Brząkański, D.; Zgłobicka, I.; Łepicka, M.; Dobosz, R.; Kurzydłowski, K.J. (Biogenic Composite Filaments Based on Polylactide and Diatomaceous Earth for 3D Printing, *Materials*; 2020, 13(20), 4632–4654) przedstawiono nowe kompozyty z polilaktydu (PLA) zawierające naturalny wypełniacz wykonany ze skorupki (ścian komórkowych) okrzemek, pozwalające na modyfikację matrycy zbudowanej z PLA, wyprodukowane metodą FDM (Fused Deposition Modeling – druk 3D) oraz opisano sposób ich przygotowania.

W przedstawionym wynalazku jako modyfikator polilaktydu zastosowano surowe węglanowe osady dennie (CLS – *carbonate lake sediments*) pobrane bezpośrednio z eutroficznego Jeziora Śwarszkiego. Badania wykonano w celu zbadania wpływu naturalnego wypełniacza na właściwości mechaniczne i przetwórcze otrzymanego kompozytu PLA/CLS. Dla kompozytów PLA/osad A-B wykonano badania współczynnika szybkości płynięcia (MFR – *mass flow rate*), badania wytrzymałości mechanicznej (wytrzymałość na zrywanie, zginanie, udarność) oraz określono stopień hydrofobowości powierzchni. Badania wytrzymałościowe były prowadzone dla próbek kompozytów przed i po przyspieszonych starzeniowych testach klimatycznych.

Istotą wynalazku jest biokompozyt polimerowy na bazie polilaktydu (PLA) i węglanowych osadów jeziornych (CLS), którego podstawę stanowi go polilaktyd o masie cząsteczkowej w zakresie 190.000–210.000 g/mol oraz węglanowy osad jeziorny o uziarnieniu poniżej 40 µm, przy czym zawartość CLS wynosi od 2,5 do 15% wagowych.

Sposób otrzymywania kompozytu polega na tym, że surowy węglanowy osad denny pochodzący z akwenu w postaci rdzenia osadowego pobrany z głębokości od 3 do 12 m dzieli się na części co 1 m głębokości, a następnie łączy się do uzyskania dwóch frakcji, pierwszą stanowi osad A z głębokości pobierania od 3 do 8 m oraz drugą osad B z głębokości pobierania od 8 do 12 m, po czym powstałe frakcje suszy się, a następnie rozdrabnia, w znany sposób, do uzyskania jednorodnych osadów, które następnie frakcjonuje się do uzyskania uziarnienia poniżej 40 µm, dalej polilaktyd (PLA) o masie cząsteczkowej w zakresie 190.000–210.000 g/mol poddaje się procesowi homogenizacji z 50% wagowymi frakcjonowanymi osadami jeziornymi (osad A i osad B) w temperaturze 185–210°C, korzystnie 195°C, do uzyskania kompozytu, który następnie poddaje się procesowi mielenia do uzyskania materiału

o średnim uziarnieniu poniżej 5 mm, po czym w procesie wtrysku dodaje się polilaktyd w ilości do uzyskania stężenia 2,5–15% wagowych osadu węglanowego do otrzymania kompozytu w postaci gotowych wyrobów.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- otrzymane kompozyty można przetwarzać standardowymi technikami stosowanymi obecnie w przetwórstwie tworzyw sztucznych (wyłaczanie, wtryskiwanie itp.),
- kompozyty wykazują poprawę właściwości mechanicznych w stosunku do wyjściowego materiału polimerowego,
- uzyskano udarność wyższą w porównaniu z próbką referencyjną o 5,7 kJ/m², co stanowi poprawę o 23%, dla kompozytów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej oraz o 11,4 kJ/m², co stanowi poprawę o 43,5% dla kompozytów kondycjonowanych w komorze klimatycznej przez 5 dni,
- uzyskano wyższe wartości modułu Younga w porównaniu z próbką referencyjną o 633 i 653 MPa, co stanowi poprawę o 16% i 17,2%, odpowiednio dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej,
- uzyskano wyższe wartości wytrzymałości na zginanie, a w szczególności modułu przy zginaniu względem próbki referencyjnej o odpowiednio 862 i 1.216 MPa, co stanowi poprawę o 20% i 27%, odpowiednio dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i komorze klimatycznej,
- możliwość uzyskania wyższego kąta zwilżania względem próbki referencyjnej o 16,5° dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej, co stanowi poprawę o 16,6% oraz o 10,3° dla próbek kondycjonowanych w komorze klimatycznej, co stanowi poprawę o 11% w kierunku wartości hydrofobowych,
- możliwość uzyskania poprawy właściwości przetwórczych, tj. wskaźnika szybkości płynięcia o 7,8 g/10 min, co stanowi poprawę o 47,8% względem próbki referencyjnej,
- możliwość wielokrotnego przetwarzania, wpisując się w działania recyklingu materiałowego,
- otrzymywanie kompozytu PLA/CLS odbywa się na drodze zamkniętego obiegu surowców; pozostałości powstające w trakcie wytwarzania końcowego produktu można zawracać do procesu technologicznego, a utylizacja materiału może odbywać się na drodze termicznej,
- możliwość zastosowania kompozytu w przemyśle budowlanym (elementy dekoracyjne), RTV-AGD oraz w przemyśle motoryzacyjnym. W szczególności jako drobne elementy do zastosowania w budownictwie tj. klamki do okien, uchwyty do mebli, obudowy lusterek, włączniki, kontakty elektryczne. Obecnie na rynku elementy z biokompozytów nie są tak rozpowszechnione, jak ich tradycyjne odpowiedniki, a stanowią one alternatywę dla wyrobów ropopochodnych. Wykorzystanie materiałów bioodnawialnych zapobiega naruszeniu równowagi popytu i podaży produktów wytwarzanych z nieodnawialnych surowców kopalnych, równoważy gospodarkę odpadami i zmniejsza emisję dwutlenku węgla. Ponadto biodegradowalność tworzyw ułatwia proces recyklingu.

Przedmiot wynalazku został zilustrowany na rysunkach gdzie: fig. 1 przedstawia udarność kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej, fig. 2 moduł Younga kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowane w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej, fig. 3 wytrzymałość na zginanie (maksymalne naprężenie zginające i wytrzymałość na zginanie) kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej, fig. 4 wytrzymałość na rozciąganie (wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na rozciąganie) kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej, fig. 5 kąt zwilżania powierzchni kompozytów po procesie wtrysku przez wodę, kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej, fig. 6 masowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów (MFR) po procesie wtrysku, kondycjonowanych w temperaturze pokojowej i w komorze klimatycznej.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Otrzymywanie kompozytu

Surowy osad węglanowy pochodzący z Jeziora Swarzędzkiego w postaci rdzenia osadowego pobranego z głębokości od 3 do 12 m podzielono na części co 1 m głębokości, a następnie połączono

w taki sposób, aby uzyskać dwie frakcje. Pierwszą (osad A) o głębokości pobierania osadów od 3 do 8 m oraz drugą (osad B) o głębokości pobierania od 8 do 12 m. Powstałe frakcje wysuszono, a następnie rozdrobniono przy użyciu młynów za pomocą kul ceramicznych. Proces mielenia prowadzono do uzyskania jednorodności osadów, które następnie frakcjonowano za pomocą przesiewacza wibracyjnego wyposażonego w zestaw sit o różnych rozmiarach oczek. Do otrzymania kompozytu zastosowano frakcję poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$.

Polilaktyd o średniej masie cząsteczkowej w zakresie 190.000–210.000 g/mol poddano procesowi homogenizacji z 45% wagowymi frakcjonowanych osadów jeziornych (osad A i osad B). Uzyskano koncentraty o zawartości 45% wagowych napelnacza, które następnie zmielono za pomocą młyna do tworzyw, uzyskując materiał o średnim uziarnieniu. Zmielone koncentraty zawierające 45% wagowych napelnacza w postaci osadu A lub osadu B oraz polilaktydu (PLA) wykorzystano do uzyskania kompozytów o zmiennym stężeniu napelnacza za pomocą wtryskarki laboratoryjnej. Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego polega na tym, że polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z 45% wagowych węglanowego osadu jeziornego o uziarnieniu poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$ za pomocą walcarki laboratoryjnej w temperaturze 185°C do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 5 mm, po czym w procesie wtrysku do kompozytu dodaje się polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać stężenia 2,5% wagowych osadu węglanowego.

Uzyskano kompozyty o zawartości osadu węglanowego 2,5%. Uzyskano kompozyty w postaci znormalizowanych kształtek pomiarowych przygotowanych do badań właściwości mechanicznych.

Przykład 2

Węglanowe osady jeziorne przygotowano w sposób opisany w przykładzie 1. Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego tym cechuje się tym, że polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z 55% wagowych w stosunku do PLA węglanowego osadu jeziornego o uziarnieniu poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$ za pomocą walcarki laboratoryjnej w temperaturze 210°C , do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 5 mm, po czym w procesie wtrysku do kompozytu dodaje się polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać stężenia 5% wagowych osadu węglanowego.

Uzyskano kompozyty o zawartości osadu węglanowego 5%. Uzyskano kompozyty w postaci znormalizowanych kształtek pomiarowych przygotowanych do badań właściwości mechanicznych.

Przykład 3

Węglanowe osady jeziorne przygotowano w sposób opisany w przykładzie 1. Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego charakteryzuje się tym, że polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z 55% wagowych w stosunku do PLA węglanowego osadu jeziornego o uziarnieniu poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$ za pomocą walcarki laboratoryjnej w temperaturze 195°C do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 3 mm, po czym w procesie wtrysku do kompozytu dodaje się czysty polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać stężenia 10% wagowych osadu węglanowego.

Otrzymano kompozyt o zawartości napelnacza 10%. Wytworzono kompozyt w postaci znormalizowanych kształtek pomiarowych przygotowanych do badań właściwości mechanicznych.

Przykład 4

Węglanowe osady jeziorne przygotowano w sposób opisany w przykładzie 1. Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego jest następujący: polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z 50% wagowych węglanowego osadu jeziornego o uziarnieniu poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$ za pomocą walcarki laboratoryjnej w temperaturze 195°C do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 3 mm, po czym w procesie wtrysku do kompozytu dodaje się czysty polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać stężenie 15% wagowych osadu węglanowego.

Uzyskano kompozyty o zawartości napelnacza 15%. Uzyskano kompozyty w postaci znormalizowanych kształtek pomiarowych przygotowanych do badań właściwości mechanicznych.

Przykład 5

Węglanowe osady jeziorne przygotowano w sposób opisany w przykładzie 1. Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego charakteryzuje się tym, że polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z 50% wagowych węglanowego osadu jeziornego o uziarnieniu poniżej $40\text{ }\mu\text{m}$ za pomocą walcarki laboratoryjnej w temperaturze 195°C do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 3 mm, po czym w procesie wtrysku do kompozytu dodaje się polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać stężenia 15% wagowych osadu węglanowego.

Uzyskano kompozyty o zawartości napelnacza 15%. Uzyskano kompozyty w postaci znormalizowanych kształtek pomiarowych przygotowanych do badań właściwości mechanicznych.

Tabela 1 przedstawia spis otrzymanych kompozytów do badań.

Tabela 1

Nazwa pełna	Nazwa skrócona
PLA2003D	PLA
PLA + 2,5% osad 3-8m <40 μ m	2,5 osadA
PLA + 5% osad 3-8m <40 μ m	5 osadA
PLA + 10% osad 3-8m <40 μ m	10 osadA
PLA + 15% osad 3-8m <40 μ m	15 osadA
PLA + 2,5% osad 8-12m <40 μ m	2,5 osadB
PLA + 5% osad 8-12m <40 μ m	5 osadB
PLA + 10% osad 8-12m <40 μ m	10 osadB
PLA + 15% osad 8-12m <40 μ m	15 osadB

Przykład 6

Badania wytrzymałościowe kompozytu

Uzyskane w procesie wtrysku wiosła pomiarowe wykorzystano do badań właściwości mechanicznych, tj. badania wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie i udarności. Badania prowadzono zarówno dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej, jak i starzonych w komorze klimatycznej (5 dni, 10 cykli grzania i chłodzenia, zakres temperatur: -10°C do +50°C). Ponadto przeprowadzono badanie właściwości hydrofobowo-hydrofilowych na powierzchniach kompozytów.

Tabela 2 przedstawia właściwości mechaniczne kompozytów polimer/osad węglanowy, udarność, tabela 3 przedstawia moduł Younga kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowane w temperaturze pokojowej i starzonych w komorze klimatycznej, tabela 4 przedstawia wytrzymałość na zginanie (maksymalne naprężenie zginające i wytrzymałość na zginanie) kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowane w temperaturze pokojowej i starzone w komorze klimatycznej, tabela 5 ilustruje wytrzymałość na rozciąganie (wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na rozciąganie) kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowane w temperaturze pokojowej i starzone w komorze klimatycznej, tabela 6, przedstawia kąt zwilżania kompozytów po procesie wtrysku, kondycjonowane w temperaturze pokojowej i starzone w komorze klimatycznej.

Tabela 2

Oznaczenie próbki	RT (temperatura pokojowa)		Komora klimatyczna	
	Udarność [kJ/m ²]	Odchylenie standardowe [kJ/m ²]	Udarność [kJ/m ²]	Odchylenie standardowe [kJ/m ²]
PLA	19,01	2,11	14,78	8,74
2,5osadA	21,64	2,96	24,65	1,96
5osadA	24,69	3,19	25,59	2,82
10osadA	21,96	3,28	26,14	3,25
15osadA	19,11	2,92	19,18	2,04
2,5osadB	23,36	4,52	24,48	3,07
5osadB	21,06	5,37	24,58	1,26
10osadB	23,89	1,66	24,37	1,75
15osadB	20,24	2,43	21,79	1,32

Tabela 3

Oznaczenie próbki	RT (temperatura pokojowa)		Komora klimatyczna	
	Moduł Younga [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Moduł Younga [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]
PLA	3312,29	27,70	3147,02	47,87
2,5osadA	3410,84	11,13	3321,82	50,29
5osadA	3614,29	44,39	3407,10	63,25
10osadA	3844,5	6,96	3534,79	48,87
15osadA	3945,08	42,08	3739,26	51,06
2,5osadB	3441,99	94,36	3344,44	73,79
5osadB	3398,80	56,07	3406,10	24,36
10osadB	3669,54	52,87	3683,81	86,55
15osadB	3742,83	64,51	3800,13	66,47

Tabela 4

Oznaczenie próbki	RT (temperatura pokojowa)				Komora klimatyczna			
	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Maksymalne naprężenie zginające [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Maksymalne naprężenie zginające [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]
PLA	3502,32	23,36	96,23	0,123	3296,61	137,46	89,08	7,77
2,5osadA	3663,17	70,92	94,21	2,72	4472,92	33,77	94,54	1,74
5osadA	3838,50	14,36	97,76	1,21	3942,34	42,57	103,47	1,29
10osadA	4061,88	56,63	95,07	0,55	4020,73	48,57	98,43	4,05
15osadA	4295,06	45,28	92,96	1,37	4568,99	56,83	92,83	9,65
2,5osadB	3799,90	37,45	99,42	0,66	3997,57	49,36	101,15	3,96
5osadB	3884,84	63,00	99,31	0,73	4093,52	52,21	101,02	3,18
10osadB	4155,19	40,62	97,68	0,84	4229,60	41,64	99,73	1,29
15osadB	4364,18	52,41	93,79	1,95	4513,23	39,26	96,36	2,01

Tabela 5

Oznaczenie próbki	RT (temperatura pokojowa)				Komora klimatyczna			
	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Odchylenie standardowe [%]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Odchylenie standardowe [%]
PLA	66,37	0,80	2,89	0,03	66,73	1,45	2,75	0,04
2,5osadA	61,54	0,58	2,45	0,04	63,21	0,97	2,66	0,03
5osadA	62,38	0,46	2,35	0,04	62,90	0,74	2,59	0,03
10osadA	61,30	0,62	2,24	0,03	60,73	1,06	2,48	0,06
15osadA	59,92	1,04	2,20	0,06	59,46	1,18	2,31	0,13
2,5osadB	62,36	1,72	2,35	0,12	61,88	0,91	2,42	0,03
5osadB	61,16	0,78	2,40	0,03	59,37	0,58	2,33	0,03
10osadB	59,91	0,66	2,20	0,06	59,29	1,02	2,31	0,02
15osadB	58,47	0,70	2,08	0,03	58,56	0,99	2,30	0,03

Tabela 6

Oznaczenie próbki	RT (temperatura pokojowa)		Komora klimatyczna	
	Kąt zwilżania [°]	Odchylenie standardowe [°]	Kąt zwilżania [°]	Odchylenie standardowe [°]
PLA	83,01	2,75	81,73	0,67
2,5osadA	89,63	2,93	91,98	0,32
5osadA	83,13	0,50	90,12	1,03
10osadA	84,50	4,04	81,69	5,12
15osadA	99,53	0,63	82,36	1,15
2,5osadB	89,80	1,77	87,54	1,64
5osadB	87,73	2,42	88,16	0,25
10osadB	80,73	4,10	87,42	0,74
15osadB	88,20	4,93	85,21	0,14

Przykład 7**Badania kompozytu**

Kompozyty powstałe w procesie wtrysku zostały poddane mieleniu za pomocą młyna do tworzyw w celu wytworzenia granulatów o odpowiednim stężeniu napelnacza, które następnie wykorzystano do badania wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). W tym celu badanie prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133, stosując temperaturę badania 190°C oraz obciążenie 2,16 kg.

Tabela 7 przedstawia wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów po procesie wtrysku.

Tabela 7

Oznaczenie próbki	MFR [g/10min]	Odchylenie standardowe [g/10min]
PLA	8,53	2,85
2,5osadA	11,51	3,11
5osadA	13,88	0,91
10osadA	16,34	1,06
15osadA	11,43	1,12
2,5osadB	10,43	1,48
5osadB	10,60	0,49
10osadB	8,85	1,34
15osadB	13,48	1,06

Przykład zastosowania

Kompozyt PLA/CLS otrzymany według przykładu 1 poddaje się procesowi wtrysku, w znany sposób, do wytworzenia drobnych elementów przeznaczonych w budownictwie np. klamki do okien, uchwyty, obudowy, włączniki, kontakty elektryczne.

Otrzymane kompozyty charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną, w szczególności posiadają wyższą udarność, większą wytrzymałość na rozciąganie oraz zginanie, a także charakteryzują się większą hydrofobowością powierzchni w porównaniu z polilaktydem niemodyfikowanym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Biokompozyt polimerowy na bazie polilaktydu (PLA) i węglanowych osadów jeziornych (CLS), **znamienny tym**, że stanowi go polilaktyd o masie cząsteczkowej w zakresie 190.000–210.000 g/mol oraz węglanowy osad jeziorny o uziarnieniu poniżej 40 μm , przy czym zawartość CLS wynosi od 2,5 do 15% wagowych.
2. Sposób otrzymywania kompozytu określonego w zastrzeżeniu 1, **znamienny tym**, że surowy węglanowy osad denny pochodzący z akwenu w postaci rdzenia osadowego pobrany z głębokości od 3 do 12 m dzieli się na części co 1 m głębokości, a następnie łączy się do uzyskania frakcji, pierwszą osad A o głębokości pobierania od 3 do 8 m oraz drugą osad B o głębokości pobierania od 8 do 12 m, po czym powstałe frakcje suszy się, a następnie rozdrabnia, w znany sposób, do uzyskania jednorodnych osadów, które następnie frakcjonuje się do uzyskania uziarnienia poniżej 40 μm , dalej polilaktyd (PLA) o masie cząsteczkowej w zakresie 190.000–210.000 g/mol poddaje się procesowi homogenizacji z 50% wagowymi frakcjonowanymi osadów jeziornych osad A i osad B w temperaturze 185–210°C, korzystnie 195°C, do uzyskania kompozytu, który następnie poddaje się procesowi mielenia do uzyskania materiału o średnim uziarnieniu poniżej 5 mm, po czym w procesie wtrysku dodaje się polilaktyd w odpowiedniej ilości do uzyskania stężenia 2,5–15% wagowych osadu węglanowego do otrzymania kompozytu w postaci gotowych wyrobów.

Rysunki

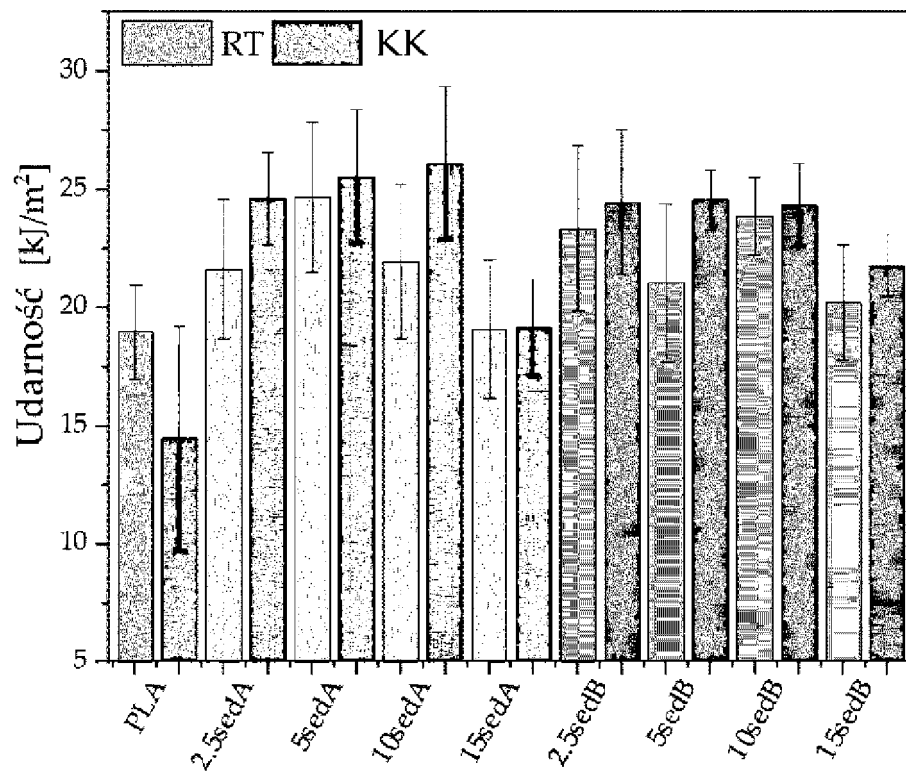


Fig. 1

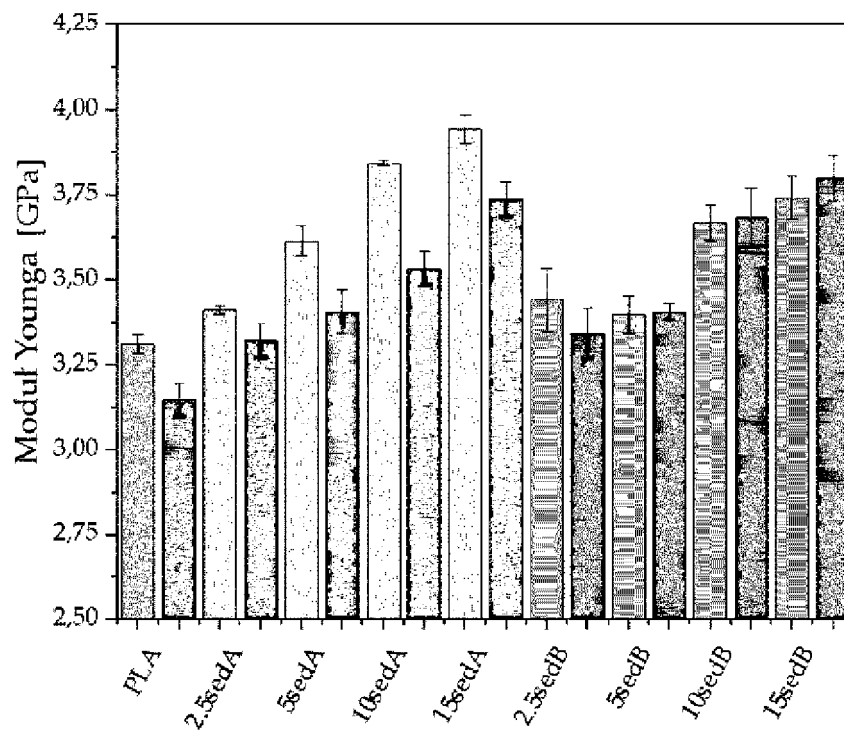


Fig. 2

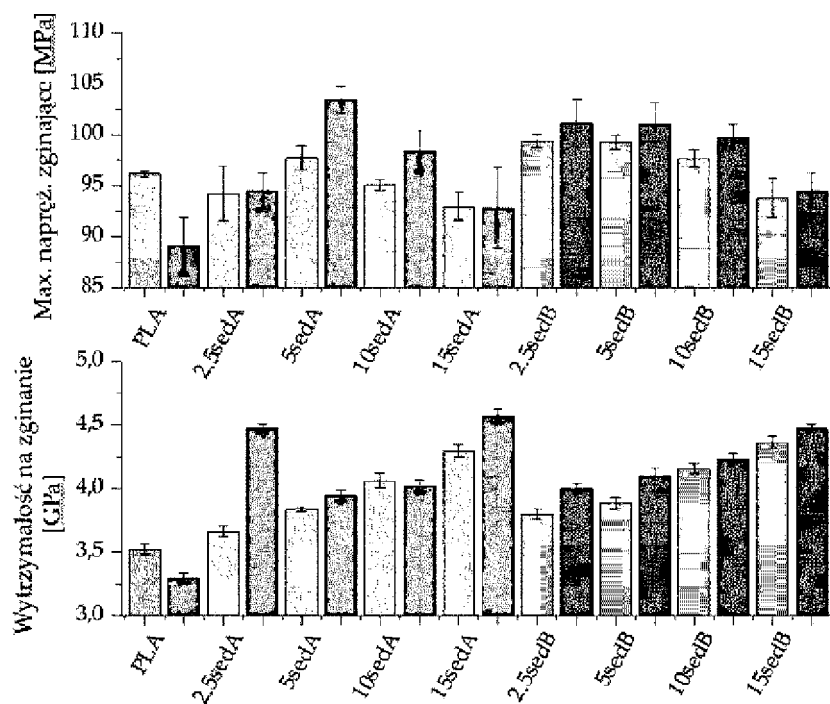


Fig. 3

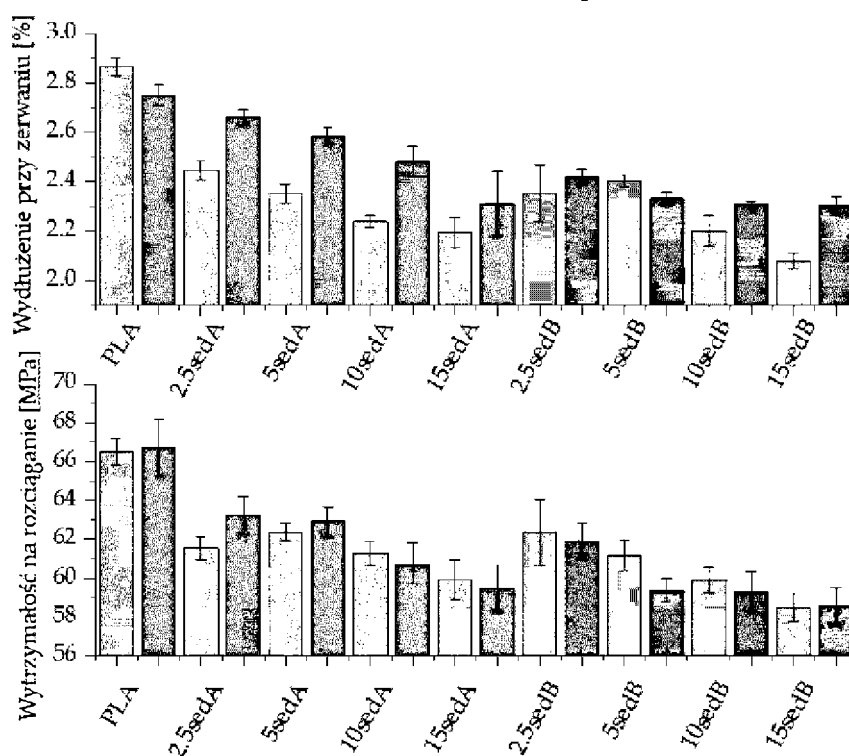


Fig. 4

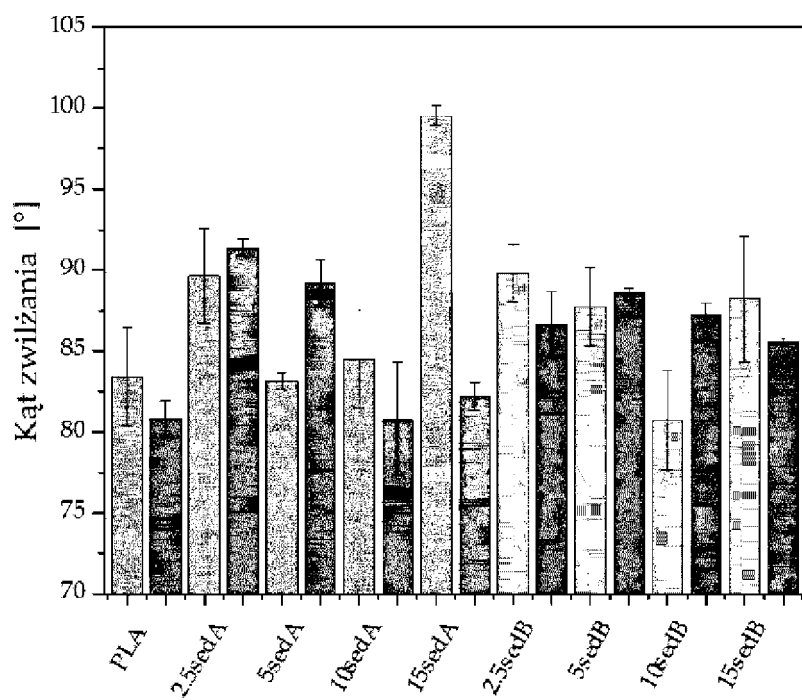


Fig. 5

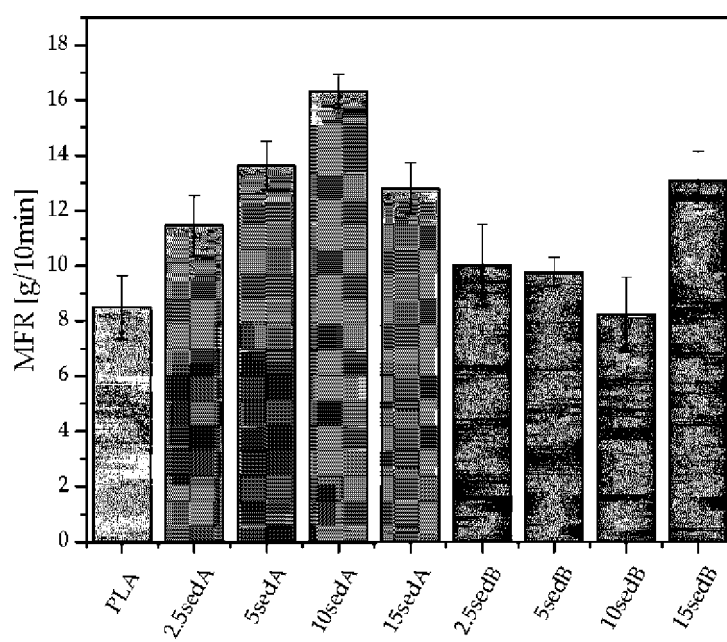


Fig. 6