



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00189

(22) Data de depozit: 13/03/2015

(41) Data publicării cererii:
30/09/2016 BOPI nr. 9/2016

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINILESCU NR. 93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCENI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU
NR. 15, SEINI, MM, RO

(54) NANOCOMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIETILENĂ ȘI
POLIAMIDĂ RANFORSAT CU MONTMORILONIT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă și poliamidă, ranforsat cu montmorilonit, destinat obținerii unor elemente pentru echipamente electrice și electrocasnice. Nanocompozitul conform invenției este un amestec, exprimat în părți în greutate, din 70...90 părți polietilenă, 10...30 părți poliamidă, 1...5

părți polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, raportate la 100 părți plastomer, și 1...7 părți montmorilonit raportat la 100 părți plastomer modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

Revendicări: 3



Nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă și poliamidă, ranforsat cu montmorilonit

Invenția se referă la un nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă (PE) și poliamidă (PA), compatibilizat cu polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA) și ranforsat cu argilă minerală stratificată de dimensiuni nanometrice reprezentat de montmorilonit modificat cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

Materialul compozit polimeric pe bază de polietilenă, poliamidă, compatibilizat și ranforsat cu montmorilonit (MMT) este destinat obținerii bunurilor de larg consum precum carcase pentru echipamente electrice și electrocasnice, elemente și accesorii pentru echipamente din domeniul alimentar în special al procesării cărnii, industria de ambalare (filme sau folii pentru ambalare produse alimentare), industria chimică (flacoane sau recipiente pentru stocare diluanți, vopseluri și pesticide, capace pentru containere și flacoane etc.).

În general, nanocompozitele polimerice termoplastice sunt obținute prin 3 metode: (1) polimerizarea prin intercalare in-situ a monomerilor, (2) intercalarea polimerilor prin metoda solventului și (3) prin extrudare sau injecție. Adăosul unei cantități minime de nanoargilă îmbunătățește semnificativ proprietățile matricei polimerice, duritatea, stabilitatea termică și rezistența la impact, proprietățile optice și de barieră la gaze.

Astfel de nanocompozite utilizează ca matrice polimerică continuă atât rășini termoreactive cât și rășini termoplastice.

Un astfel de material este abordat în, *United States Patent No 0350153A1 (2014)*, (*"Solution blending process for the fabrication of nylon6-montmorillonite nanocomposites"*, Ahmed M. Abdel Gawad, Adham R. Ramdan and Amal M.K. Esawi), unde este descris procesul de obținere a nanocompozitelor pe bază de Nylon 6 și argilă minerală de tip montmorilonit nemodificat și organofuncționalizat de tip (Cloisite 30B, Cloisite 15A și MMT-Na⁺), prin procedeul de amestecare în soluție, pentru obținerea de filme subțiri.

Dezavantajul acestei metode este costul ridicat asociat cu utilizarea anumitor solvenți, găsirea unor solvenți compatibili și metode de recuperare eficientă a solvenților deoarece aceștia se utilizează în cantități mari, măsuri de sănătate și siguranță suplimentară care trebuie luate în cazul utilizării unor solvenți, care sunt toxici și cancerigeni. Aceste lucruri, pot împiedica utilizarea pe scară largă sau comercială a acestui proces.

Japan Patent No. 20150045485 (2015), (*"Polyethylene-based resin composition for container lid, and container lid"*, Daisuke Tsutimoto, Hiroya Yamamoto, Kunihiko Ibayashi și Keiichi Yoshimoto), descrie o compoziție pe bază de rășină polietilenică prin adăugarea unei cantități specifice dintr-o amină împiedicată steric (având rol de antioxidant) cum ar fi: poli[{6-(1,1,3,3-tetrametilbutil) amino-1,3,5-triazina-2,4-diil}{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}hexametilen{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}] policondensat sau/și dimetil succinat-1-(2-hidroxietyl)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidină policondensată, pentru realizare de capace sau sisteme de închidere a recipientelor, având următoarele proprietăți, cum ar fi: prelucrabilitate mare, rezistența la fisurare, proprietăți mecanice bune: alungire și rezistență la impact, care nu permite decolorarea și generarea de miros, chiar după iradierea cu fasciculi de electroni.

Dezavantajul acestei metode, constă în faptul că utilizarea antioxidantilor sintetici în polimeri pentru mărirea duratei de viață a produsului, pot să genereze radicali liberi în procesul de prelucrare și prin urmare să degaje nitrozamine care sunt toxice și cancerigene.

CN Patent No. 102796315 A, (2012), (*"High-density polyethylene/polyamide 11 laminated barrier material prepared by in-situ reaction compatibilization method and preparation method thereof"*, ZHONG QIANG WANG. A), descrie un material laminat cu proprietăți de barieră, pe bază de polietilenă/poliamida 11 obținut prin metoda compatibilizării reactive in-situ, în scopul îmbunătățirii compatibilității dintre polietilena de înaltă densitate și poliamida 11. Materialul laminat cu proprietăți de barieră, pe bază de polietilenă de înaltă densitate/poliamidă 11, cuprinde următoarele componente în

părți în greutate: 65-95 părți de polietilenă de înaltă densitate, 5-35 părți poliamidă 11, 0.01-1 parte inițiator, 0.1-4 părți anhidridă maleică și 1-7 părți montmorilonit organofilizat și este utilizat pentru obținerea de flacoane și recipiente pentru stocare solvenți chimici precum și pentru producerea de filme pentru ambalarea produselor alimentare.

Dezavantajul acestei metode este că produsele realizate din acest compound nu rezistă la temperatura de sterilizare, produsele deformându-se în urma acestei operații.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor nanocompozite pe bază de polietilenă, poliamidă, agent de compatibilizare - polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, ranforsat cu argilă minerală stratificată de tip montmorilonit cu suprafață modificată chimic, amestecate pe extruder-granulator dublu șnec și prelucrate în produse finite prin injecție în matrițe la temperaturi și presiuni controlate sau co-extrudare, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în aplicații specifice cum ar fi: rezistența la impact, temperatură și deformare prin încovoiere, rezistența chimică, contracție redusă la formare, densitate mică, proprietăți optice (transparența), permeabilitate scăzută la apă și gaze etc.

Nanocompozitele polimerice ranforsate cu silicați stratificați modificați, sunt o clasă nouă de materiale cu proprietăți de barieră la apă și gaze, stabile termic, având totodată proprietăți mecanice și optice mult îmbunătățite comparativ cu materiale polimerice de la care s-a plecat, precum și în comparație cu compozitele clasice realizate cu materialele de umplutură convenționale.

Agenții de cuplare sunt utilizați în compozitele polimerice ranforsate cu nanoparticule în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice, optice precum și creșterii fracției volumice. În industrie este de asemenea important ca agenții de cuplare să îmbunătățească stabilitatea termică, extinzând în acest fel posibilitățile de aplicare ale compozitului.

O primă problemă care apare în realizarea unor astfel de materiale compozite este legată de: compatibilitatea fazelor polimerice, dispersarea uniformă și utilajele cele mai eficiente ce pot fi folosite. Problema obținerii de produse de înaltă calitate din compozitele termoplastice ranforsate cu nanoparticule, rămâne în continuare o problemă deschisă, datorită vâscozității mult prea mari a polimerilor termoplastici care cauzează o impregnare foarte slabă a materialului dispers.

Poliamida 6 este unul dintre cei mai utilizați polimeri pentru diverse aplicații, dar prezintă numeroase dezavantaje cum ar fi: adsorbție mare de umiditate, fragilitate precum și stabilitate dimensională redusă. Polietilena de înaltă densitate este un material generic utilizat în industria ambalajelor. Datorită, proprietăților fizice și chimice (rezistența la apă și solvenți polari), performanțelor excelente de procesare și a prețului scăzut, este utilizat pe scară largă în materiale destinate ambalajelor.

În prezenta invenție, s-a selecționat ca matrice polimerica aliajul polietilenă/poliamidă, deoarece un singur polimer nu poate satisface toate cerințele referitoare la un ansamblu de proprietăți mecanice, fizice și chimice, necesare într-o serie de aplicații specifice. În acest fel, se va profita de sinergismul celor doi polimeri precum: rezistența chimică și la încovoiere prin deformare mare a polietilenei cu duritatea, transparența, proprietățile de barieră excelente la gaze, rezistența la impact și la temperaturi mari ale poliamidei. Cei doi polimeri sunt imiscibili datorită diferențelor de solubilitate, de polaritate și necesită compatibilizare.

În ultimii ani, s-a demonstrat ca astfel de amestecuri pot fi compatibilizate eficient (pentru a reduce energia interfacială și a mari aderența între polimeri) cu numeroși compusi cum ar fi: derivați de anhidrida maleică, acid acrilic, glicidil metacrilat, oxazoline, etc grefate pe lanțurile poliolefinelor, astfel încât se pot forma legături de hidrogen sau chiar covalente între cei doi polimeri în topitura în procesul de amestecare.

Îmbunătățirea compatibilității este datorată, reacției chimice dintre gruparea din PE-g-AM (-COOH) și gruparea aminică din PA, ceea ce conduce la scăderea concentrațiilor de tensiune din jurul particulei disperse.

Montmorilonitul, cu formula $(\text{Na};\text{Ca})_{0.3}(\text{Al};\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ cu structură monoclinică a fost selecționat ca agent de ranforsare deoarece este ecologic, disponibil în cantități mari având

totodată și un preț de cost relativ scăzut. Plachetele montmorilonitului, au grosimi ale straturilor de cca 1 nm și dimensiunile laterale variază de la 30 nm la mai mulți microni.

Prezența unor cantități mici de nanoparticule organofuncționalizate sunt capabile de a schimba morfologia și în consecință proprietățile macroscopice ale amestecurilor pe bază de poliiolefine/poliamidă.

În anumite cazuri, argila îmbogățește regiunea interfacială acționând ca un copolimer de compatibilizare, sporind astfel adeziunea la interfață.

În general, nanocompozitele polimerice ranforsate cu argile stratificate sunt clasificate în funcție de gradul de intercalare și exfoliere a lanțurilor polimerice în galeriile argilei. Numeroși parametri, cum ar fi: natura argilei și a agentului de funcționalizare organic, matricea de polimer și metoda de preparare sunt responsabile de nivelul de intercalare sau de exfoliere.

Principalul avantaj al compozitelor argilă stratificată/ matrice polimerică constă în posibilitatea de a produce compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite (rigiditate, rezistența la rupere și uzură), la un conținut foarte scăzut de argilă (3-6wt%). Nanocompozitele exfoliate îmbunătățesc rezistența la solvenți organici (alcooli, toluen și cloroform). Mai mult, nanocompozitele pe bază de silicații stratificați comparativ cu compozitele convenționale, prezintă proprietăți optice foarte bune, proprietate foarte importantă în cazul utilizării acestor nanocompozite în industria filmelor și foliilor. Astfel, în compozitele polimerice convenționale, compozitele obținute tind să fie opace, din cauza împrăștierei lumini pe fază de armare (fibre sau particule). Cu toate acestea, în compozitele ce conțin silicații stratificați, acestea nu afectează proprietățile optice ale stratului polimeric și prin urmare, compozitul rezultat este transparent. Acest lucru este posibil datorită faptului că grosimea straturilor de argilă exfoliată este mult mai mică decât lungimea de undă a luminii, permițând ca lumina să treacă fără împrăștiere.

Studiile au demonstrat că, în cazul tuturor amestecurilor formate din unul sau mai mulți polimeri termoplastici și agenți de ranforsare, în afară de natura și proporția componentelor din sistem, caracteristicile obținute mai sunt determinate de: forma și dimensiunea particulelor materialului de ranforsare, gradul de distribuție a particulelor materialului dispers în faze (matricea polimerică), adeziunea polimerului față de materialul de ranforsare și gradul de umectare a particulelor materialului de umplură de către polimer.

O dată cu reducerea dimensiunilor particulelor materialului de ranforsare se îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor care le conțin. Datorită acestor constatări, pentru ranforsarea polimerilor termoplastici se preferă materialele de umplură foarte fin divizate, acestea asigurând și o îmbunătățire a caracteristicilor de suprafață și a proprietăților optice ale produselor.

Compozitele polimerice experimentate în prezenta invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice, optice și de barieră superioare față de amestecurile care nu conțin silicați.

Procedeele de obținere a nanocompozitului cuprind operațiile de caracterizare materii prime, dozare, amestecare pe extruder-granulator dublu-șnec, procesare în produse finite, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsul obținut este sub formă de granule prelucrabile prin injecție în matriță sau co-extrudare, care au durități de la semi-rigid la rigid, rezistență la temperaturi ridicate, permeabilitate scăzută la absorbția de apă și gaze, proprietăți mecanice, optice și chimice ridicate, preț de cost scăzut, și se încadrează în cerințele din domeniul alimentar, industria electrică, electronică și în industria ambalajelor.

Produsul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este un nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă, poliamidă, polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și montmorilonit cu suprafața modificată chimic, utilizată pentru obținerea de repere pentru utilaje din domeniul alimentar, filme și folii pentru ambalare produse alimentare, recipiente pentru stocare diluanți, vopsele și pesticide, capace pentru închidere recipiente și containere. Nanocompozitul polimeric este caracterizat prin aceea că, este un amestec cu următoarea compoziție: 70-90 părți în greutate de polietilenă raportată la 100 parti plastomer, 10-30 părți poliamidă raportată la 100 parti

plastomer, 1-5 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică raportată la 100 parti plastomer și 1 până la 7 părți montmorilonit, raportată la 100 parti plastomer, modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

Aceste materiale compozite pe bază de aliaj polimeric termoplastic (polietilenă și poliamidă) ranforsat cu montmorilonit organofuncționalizat și agent de compatibilizare, prezintă compatibilitate maximizată, datorată scăderii concentrațiilor de tensiune la limita de separație matrice polimerică/material dispers prin utilizarea de compuși organo-anorganici.

Datorită acestor compuși, prezintă proprietăți fizico-mecanice și morfologice superioare comparativ cu compozitele polimerice ce utilizează agenți de umplere convenționali necompatibilizați.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- Rezistența la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;
- Rigiditate ridicată;
- Con tracție redusă la formare;
- Proprietăți de barieră la apă și gaze;
- Rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- Consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a produselor;
- Rezistența chimică;
- Vâscozitate redusă;
- Compatibilitate și aderența bună cu matricea polimerică;
- Durități de la semi-rigid la rigid;
- Adsorbția radicalilor liberi;
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă/poliamidă ranforsat cu montmorilonit funcționalizat cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

Exemplu: Se omogenizează pe un extruder granulator dublu-șnec cu corotație, 70-90 părți în greutate polietilenă raportată la 100 parti plastomer, 10-30 părți poliamidă raportată la 100 parti plastomer, 1-5 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică raportată la 100 parti plastomer și 1 până la 7 părți montmorilonit raportată la 100 parti plastomer modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină. Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator se realizează conform următorului profil de temperatura pe cele 9 zone: 180-190-200-200-210-195-170-150-140°C și viteza de rotație a șnecurilor 30 ~ 50rpm și menținut constant pentru o bună omogenizare. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă de șnur, răcit brusc într-o baie cu apă, acesta fiind prevazut cu o bandă de tragere având rol de a dirija introducerea materialului în camera de uscare. Materialul este uscat cu aer cald, granulat și ambalat. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime și 2 mm grosime.

Plăcile pentru caracterizarea fizico-mecanică se realizează în presă electrică într-o matrită de formare cu dimensiunea de 150x150x4 mm, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți:

- Temperatura platanelor = 210°C
- Timp de preancalzire – 2 minute;
- Timp de presare – 5 minute;
- Timp de răcire – 11 minute;
- Presiune – 150 - 300 kN.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate - 64-68⁰ Sh D, rezistență la rupere 6 - 37.9 N /mm², elasticitate 5-24%, densitate - 0,7-1,17 g/cm³, rezistență la șoc Izod – 1.54-2,81 KJ/m², rezistența la încovoiere prin deformare în 3 puncte – 26.59-44.07 Mpa, MFR, T=200°C și cu apăsare de 5 kg 3.8 – 29.8 g/10min.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 200°C) se obțin variații mici ale caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu cele obținute în stare normală.

Revendicări

1. Nanocompozitul polimeric realizat conform invenției **caracterizată prin aceea că** este alcătuit din polietilenă și poliamidă, compatibilizat cu polietilenă grefată cu anhidridă maleică și ranforsat cu argilă minerală stratificată de dimensiuni nanometrice - montmorilonit modificat cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, utilizată pentru obținerea de repere din domeniul alimentar, carcase pentru industria electrică și electrocasnică, filme și folii pentru ambalare produse alimentare, recipiente pentru stocare diluanți, vopsele și pesticide, capace pentru închidere recipiente și containere.

2. Nanocompozitul polimeric conform revendicării 1, este **caracterizată prin aceea că** reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 70-90 părți în greutate polietilenă raportată la 100 parti plastomer, 10-30 părți poliamidă raportată la 100 parti plastomer, 1-5 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică raportată la 100 parti plastomer și 1 până la 7 părți montmorilonit raportată la 100 parti plastomer modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

3. Nanocompozitul polimeric conform revendicării 1 și 2 este **caracterizată prin aceea că** se realizează într-un extruder granulator dublu șneț cu corotație conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 180-190-200-200-210-195-170-150-140⁰ C și viteza de rotație a șnețurilor 30 ~ 50 rpm și se prelucrează în produse finite prin injecție în matrițe la temperaturi de 200-210⁰C.