



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00861**

(22) Data de depozit: **18/11/2015**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PANAITESCU DENIS MIHAELA,
PIAȚA KOGĂLNICEANU NR. 8, SC. B,
ET. 6, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **FRONE ADRIANA NICOLETA,
STR.UIOARA NR.4, BL.50, SC.3, AP.60,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CHIULAN IOANA,
ALEEA POIANA CERNEI NR. 2, BL. E5,
ET. 7, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **IORGA MICHAELA DOINA,
STR. AGATHA BĂRSESCU NR. 10, BL. V19,
AP. 8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STĂNESCU PAUL,
STR.VATRA LUMINOASĂ NR.9, BL.E 4,
AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A NANOCOMPOZITELOR DIN POLIHIDROXIALCANOAȚI
ȘI NANOFIBRE DE CELULOZĂ BACTERIANĂ**

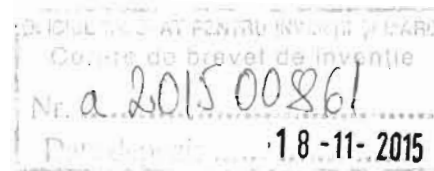
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu de obținere a unor nanocompozite pentru aplicații biomedicale. Compoziția conform invenției este constituită, în părți în greutate, din 0,2...20 părți nanofibre de celuloză bacteriană, până la 20 părți plastifiant și 60...99,8 părți polihidroxialcanoat ca polimer matrice. Procedeu conform invenției constă în amestecarea

într-un malaxor a nanofibrelor de celuloză bacteriană în stare pulverulentă, cu pastifiantul și maximum 99,8 polihidroxialcanoat, materialul compozit rezultat fiind mărunțit sau granulat.

Revendicări: 5
Figuri: 1





COMPOZITIE SI PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR DIN POLIHIDROXIALCANOATI SI NANOFIBRE DE CELULOZA BACTERIANA

Inventia se refera la compozite din polihidroxicanoati si nanofibre de celuloza bacteriana si la procedeele de obtinere a acestora, care sunt folosite in aplicatii biomedicale la obtinerea dispozitivelor medicale biodegradabile dar si in alte domenii precum la obtinerea de ambalaje si repere auto. Nanofibrele de celuloza bacteriana si compozitele din polihidroxicanoati si nanofibre de celuloza bacteriana sunt materiale din resurse regenerabile, 100% biodegradabile si biocompatibile. Realizarea acestor materiale se incadreaza in efortul de inlocuire a materialelor pe baza de polimeri sintetici, care se obtin din materii prime provenite din petrol, in scopul protejarii mediului inconjurator si folosirii resurselor naturale, teoretic nelimitate, ca surse de materii prime. Compozitele din polihidroxicanoati si celuloza bacteriana nu sunt toxice, sunt biodegradabile si au proprietati mecanice bune, fiind indicate in diverse domenii, de la domeniul biomedical, ambalaje pana la domenii tehnice ca auto si electronica. Compozitele din polihidroxicanoati si 0.2 – 20% nanofibre din celuloza bacteriana se obtin pe instalatiile de prelucrare in topitura specifice polimerilor termoplastici si prezinta proprietati mecanice mai bune decat polimerii folositi ca matrice.

Problemele actuale legate de mediu au condus la intensificarea cercetarilor pentru inlocuirea partiala sau totala a materialelor provenite din resurse fosile, epuizabile in viitorul apropiat si a caror prelucrare este nociva mediului inconjurator, cu materiale din resurse naturale.

Polihidroxicanoatii (PHA) sunt poliesteri alifatici naturali, biosintetizati de bacterii si care se acumuleaza ca rezerve de energie intracelulare. Proprietatile plastice si biodegradabilitatea PHA au determinat cercetarea acestora ca potentiali inlocuitori de polietilena si polipropilena nebiodegradabile dar si ca biomateriale biodegradabile si biocompatibile pentru implanturi si alte dispozitive medicale. Dintre PHA, cei mai avansati ca cercetare si productie sunt poli-(3-hidroxicbutirat) (PHB) si poli-(3-hidroxicbutirat-co-3-hidroxicvalerat) (PHBV). Folosirea PHB si PHBV in aplicatii practice este, insa, impiedicata de faptul ca sunt casanti si au stabilitate termica scazuta la temperaturi inalte de prelucrare, intervalul de topire suprapunandu-



se peste inceputul degradarii lor termice. Spre deosebire de PHB, PHBV are o elasticitate mai mare si un domeniu mai scazut al temperaturilor de prelucrare, ceea ce permite evitarea doar partiala a degradarii in timpul prelucrării. S-au incercat mai multe metode pentru a depasi aceste dezavantaje ale PHA comerciali. Una dintre acestea propune amestecarea PHB si PHBV cu alti polimeri biodegradabili, cum ar fi poli (ϵ -caprolactona) (PCL) sau acidul polilactic (PLA), pentru reducerea casantei. Alte cai propun folosirea unor materiale de umplutura de tipul fibrelor de lemn, a fibrelor de in, a fibrelor de celuloza reciclata, sau a altor tipuri de fibre celulozice pentru realizarea de materiale compozite. Un poliester alifatic obtinut pe cale sintetica dintr-un glicol si un acid carboxilic a fost amestecat cu pulbere de nuca de cocos si negru de fum si amestecul a fost prelucrat in topitura (extrudere, injectie sau alt procedeu) pentru obtinerea de diverse articole (US 6,380,282 B1). Desi printre variantele de poliesteri ce pot fi utilizate in aceste amestecuri se numara si PHB, singurele exemple din US 6,380,282 B1 se refera numai la Bionore, un polibutilesuccinat produs pe cale sintetica de Showa Kobunshi (Japonia) si la o polipropilena nebiodegradabila. Umplutura propusa in acesta inventie pentru a fi folosita in compozit este de dimensiuni micronice si are ca scop doar marirea biodegradabilitatii, nici un indiciu asupra proprietatilor mecanice sau termice nefiind dat in US 6,380,282 B1.

Pot fi consemnate si cateva incercari de folosire a nanoumpluturilor celulozice in PHB sau PHBV si de realizare a bionanocompozitelor (Jiang et al., 2008). Toate aceste nanocompozite au in sa la baza celuloza nanocristalina din plante, care necesita faze de lucru intermediare laborioase pentru a fi adusa in starea de nanofibre 100% celulozice, cu rezistenta mecanica mare. In plus, bionanocompozitele PHBV/celuloza nanocristalina s-au realizat prin metoda depunerii din solutie, folosind N, N-dimetilformamida ca solvent, si s-a observat o usoara crestere a rezistentei la tractiune si a modulului Young. Cand s-a incercat metoda compoundarii in topitura pentru obtinerea nanocompozitelor nu s-a putut realiza o dispersie buna a nanoumpluturii care s-a aglomerat in agregate de dimensiuni micronice si, drept consecinta, compozitele obtinute au prezentat proprietati mai slabe decat matricea polimerica de la care s-a pornit (Jiang et al., 2008). Trebuie consemnat faptul ca metoda depunerii din solutie, folosita in aceasta referinta, nu poate fi aplicata industrial si poate ridica unele probleme de mediu.

O metoda diferita este propusa in CN102493021 B si consta in obtinerea de nanofibre compozite din PHBV si celuloza nanocristale din solutie. Nanocristalele de celuloza au fost dispersate in N, N- dimetilformamida si adaugate incet intr-o solutie de PHBV in cloroform. Desi se specifica rezultate mecanice bune pentru astfel de fibre compozite, metoda foloseste cantitati mari de solventi, unii dintre ei fiind foarte toxici.



Celuloza bacteriana are avantaje nete fata de celuloza din plante deoarece este pura si, deci, nu este nevoie sa se aplice proceduri costisitoare pentru separarea hemicelulozelor, ligninei, proteinelor, cerurilor si a altor impuritati ca in cazul obtinerii fibrelor celulozice din plante. De aceea, s-a incercat realizarea nanobiocompozitelor din PHA si nanowhiskeri de celuloza bacteriana prin metoda turnarii din solutie, dar nu s-a obtinut nici o imbunatatire a proprietatilor mecanice (Martinez-Sanz et al., 2014). O alta cale care a fost incercata a constat in imersarea peliculei integrale de celuloza bacteriana intr-o solutie de PHB in cloroform si indepartarea solventului prin liofilizare obtinandu-se un stratificat. Desi compozitul obtinut a prezentat proprietati mecanice mai bune decat polimerul matrice, totusi, prin aceasta metoda se pot obtine numai stratificate cu suprafata neregulata si compozitie greu de definit si de reproduc.

Obtinerea nanocompozitelor prin turnare din solutie nu este o metoda viabila pentru fabricarea la scara industriala a bionanocompozitelor, din cauza folosirii unor cantitati imense de solventi toxici care trebuie purificati, recirculati si a efectelor nocive pe care acestia le au asupra sanatatii personalului care manevreaza acesti solventi si a mediului inconjurator. Doar tehnicile de prelucrare in topitura precum amestecarea in topitura, extruderea sau injectia pot fi eficiente la scara industriala, si nedaunatoare mediului inconjurator si sanatatii personalului. Prin aceste metode este posibila obtinerea unor materiale noi cu modul de elasticitate si rezistenta mecanica mai mari, precum si o stabilitate termica mai buna.

Sunt putine incercari de obtinere a unor compozite pe baza de polimeri biodegradabili, in care se specifica ca matricea polimerica poate fi obtinuta pe cale microbiana, de sinteza sau poate fi un polimer natural precum amidonul, iar umplutura este celuloza bacteriana defibrilata (US 6410618; US 6274652; PCT/JP99/00847). Aceste compozite biodegrabile sunt destinate obtinerii prin injectie a carcaselor pentru aparatura video si acustica. Celuloza bacteriana defibrilata a fost obtinuta prin macerarea peliculei apoase de celuloza bacteriana cu un amestecator rotativ, presare si dispersare in solvent organic (acetona) pentru deshidratare si, apoi, schimbarea solventului organic acetona cu ciclohexan (US 6410618; US 6274652; PCT/JP99/00847). Uscarea prin liofilizare a celulozei bacteriene deshidratate a condus la obtinerea celulozei bacteriene uscate. Se stipuleaza in aceste inventii ca celuloza obtinuta este sub forma de pulbere, dar nu se specifica dimensiunile acesteia. Se mentioneaza, de asemenea, in aceste inventii ca materialul compozit se obtine prin amestecarea in topitura a polimerului biodegradabil si a celulozei „pulbere”, de preferinta in concentratie de peste 30%, intr-un dispozitiv cu spec. Nu se specifica dimensiunile „pulberii” de celuloza bacteriana si nu se dau indicatii asupra procedurii de amestecare. Coreland cu datele de literatura, se poate presupune



ca celuloza bacteriana obtinuta prin acest procedeu are dimensiuni micronice. In cele doua exemple ale acestor inventii se specifica drept polimeri-matrice biodegradabili doar acidul polilactic si un poliester de tip Bionore, care este un poliester de sinteza (nu microbial) de tip polibutilensuccinat si nu un polihidroxicanoat.

O compozitie pentru piese auto de interior, continand poliester alifatic si celuloza bacteriana, este descrisa de JP2007112859. Compozitia contine doua tipuri diferite de polihidroxicanoati si celuloza bacteriana. Tipul de polihidroxicanoati folositi nu este precizat, dar, probabil, difera prin numarul de atomi de carbon din catena laterala. Forma celulozei bacteriene folosite in amestec (uscata sau umeda) nu este specificata ci doar ca ea este sub forma de micro/nanofibre cu diametrul de pana la 1000 nm si factorul de forma intre 1 si 1000 si ca este folosita in proportie de 0.1% pana la 50%, ca agent de nucleere. Nu este mentionat nimic referitor la functia de ranforsare a celulozei bacteriene in aceasta inventie.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia se refera la obtinerea unor materiale nanocompozite folosind atat polimerul matrice (polihidroxicanoati) cat si materialul de ranforsare (nanofibre de celuloza bacteriana) din resurse naturale regenerabile, care pot fi folosite atat ca inlocuitori ai materialelor compozite cu fibre de sticla, negru de fum si alte umpluturi nocive mediului dar si in aplicatii biomedicale pentru obtinerea de scaffolduri si dispozitive medicale. Aceste materiale nanocompozite se pot obtine pe instalatii de prelucrare in topitura, specifice polimerilor termoplastici, care permit obtinerea cu buna productivitate a unor forme de mare complexitate. Nanofibrele de celuloza bacteriana se obtin sub forma pulverulenta, uscata pornind de la pelicule umede de celuloza bacteriana, fara sa se foloseasca nici un fel de solventi organici, toxici. Prin amestecare in topitura folosind procedeele de malaxare, extrudare, presare sau injectie a polihidroxicanoatilor sub forma de pulbere sau granule cu nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata, avand sau nu agenti de tratare superficiali, se obtin materiale nanocompozite noi, 100% biodegradabile, caracterizate prin proprietati mecanice mai bune comparativ cu polimerul de la care s-a plecat. Materialul nanocompozit se poate obtine sub forma de placi, fire sau granule fiind posibila folosirea lui la obtinerea diverselor repere pentru domeniul biomedical sau industrie.

Conform celor prezentate mai sus, nu exista procedee care sa permita obtinerea nanofibrelor de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata pornind de la pelicule umede de celuloza bacteriana si nici a nanocompozitelor polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana.



Procedeele de obtinere conform inventiei permit obtinerea nanofibrelor de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata pornind de la pelicule umede de celuloza bacteriana si a unor nanocompozite cu caracteristici controlate, caracterizate printr-o dispersie uniforma a nanofibrelor de celuloza bacteriana in matricea de polihidroxiceluloza.

Procedeeul de obtinere a nanofibrelor de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata, cu dimensiunile sectiunii intre 10 si 200 nm, conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca, se porneste de la pelicule umede de celuloza bacteriana care sunt defibrilate in cantitate mica de apa, de maxim 20% raportat la pelicula uda, folosind un blender de mare putere, timp de 10 pana la 60 min, suspensia de celuloza defibrilata cu ajutorul blenderului fiind trecuta printr-o moara coloidala (0...5 treceri), apoi liofilizata si macinata folosind o moara centrifugala (la o turatie de minim 5000 min⁻¹).

Procedeeul de obtinere a nanocompozitelor polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta conform inventiei consta in aceea ca 0,2...20 parti nanofibre de celuloza bacteriana tratata sau nu cu organosilani; 0...20 parti plastifiant si 60...99,8 parti polihidroxiceluloza se amesteca 1) direct intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma, cu rotire in contrasens, cu viteza cuprinsa intre 20 si 80 min⁻¹ timp de 3...15 min, la o temperatura cuprinsa intre 140 si 200°C, in functie de tipul de polihidroxiceluloza folosit ca matrice polimerica si cantitatea de plastifiant, fiind apoi profilat pe valt in foaie, care se marunteste intr-o moara cu cutite rotative, rezultand materialul nanocompozit A sau 2) mai intai intr-un amestecator rotativ timp de 10-30 minute la o temperatura cuprinsa intre 20 si 35°C si apoi intr-un extruder dublusnec cu L/D = 20 - 30 la o temperatura variind intre 140 si 200°C, in functie de tipul de polihidroxiceluloza folosit ca matrice polimerica si cantitatea de plastifiant, fiind apoi granulat si rezultand granule de material nanocompozit B.

Nanocompozitele din polihidroxiceluloza si celuloza bacteriana sunt extrem de utile pentru multe domenii de aplicare deoarece sunt 100% biodegradabile si biocompatibile fiind utile atat in domeniul biomedical cat si in alte domenii ca de exemplu cel al ambalajelor si al reperelor auto. Celuloza bacteriana este celuloza pura care nu necesita procedee suplimentare de indepartare a hemicelulozelor, ligninei, proteinelor, cerurilor si a altor impuritati, care se aplica de regula pentru obtinerea nanocelulozei din plante. In plus ambele componente ale materialului compozit (celuloza si polihidroxiceluloza) se obtin din resurse regenerabile si nu sunt daunatoare mediului inconjurator. Nanocompozitele din polihidroxiceluloza si nanofibre de celuloza bacteriana se obtin pe instalatiile de prelucrare in topitura specifice polimerilor termoplastici ceea ce elimina problemele ridicate de folosirea solventilor toxici, specifice



procedeului de obtinere a compozitelor prin turnare din solutie sau ale procedeului de schimbare de solvent pentru obtinerea celulozei uscate. In plus, procedeele de compoundare in topitura sunt extrem de avantajoase ca productivitate, impact asupra mediului si posibilitatii largi de obtinere de forme extrem de complexe cu timp de prelucrare foarte scurt. Trebuie mentionat faptul ca obiectele din nanocompozite polihidroxicanoati/nanofibre de celuloza bacteriana nu sunt nocive mediului la terminarea duratei lor de viata, deoarece, asa cum s-a specificat, sunt din materiale 100% biodegradabile.

Inventia are urmatoarele avantaje:

- eliminarea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului, prin utilizarea atat a matricei polimerice cat si a nanoumpluturilor din resurse regenerabile;
- evitarea obtinerii de produse secundare si deseuri, care pun probleme de separare, recuperare sau distrugere;
- realizarea unor materiale cu caracteristici noi prin operatii de prelucrare pe instalatii de mare productivitate, specifice polimerilor termoplastici;
- materialele din polihidroxicanoati si nanofibre de celuloza bacteriana conform inventiei pot fi folosite la obtinerea de scaffolduri si dispozitive medicale dar si ca inlocuitori ai compozitelor traditionale, cu fibre de sticla, daunatoare mediului, in aplicatiile tehnice in care aceste compozite polimerice se folosesc in prezent.

Nanofibrele de celuloza bacteriana obtinute conform procedeului inventiei, precum si pelicula de celuloza bacteriana de la care s-a plecat, au fost caracterizate prin microscopie de forta atomica AFM pentru determinarea dimensiunilor fibrilelor si a gradului de defibrilare folosind un microscop MultiMode 8 dotat cu un convertor Nanoscope V si un cantilever de siliciu netratat, la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz.

Compozitele polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana obtinute conform inventiei au fost caracterizate prin:

- rezistenta maxima la tractiune si modulul de elasticitate utilizand o masina universala Instron 3382 cu extensiometru video, celula de forta de 2KN, viteza de incercare de 2 mm/min, epruvete tip 5A conform SR EN ISO 527.
- microscopie de forta atomica AFM pentru determinarea dimensiunilor si dispersiei nanofibrelor in matricea de polimer folosind un microscop MultiMode 8 dotat cu un convertor Nanoscope V si un cantilever de siliciu netratat la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz.



Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1

200 – 300 g pelicule de celuloza bacteriana obtinute prin biosinteza in cultura statica, ca de exemplu conform inventiei RO 126940, se introduc intr-un vas si se clatesc cu cantitati suficiente de apa distilata pentru indepartarea eventualelor impuritati din biosinteza sau de la post-tratare. Cu ajutorul unui blender de mare putere (minim 600 W) si turatie de minim 15000 min⁻¹, peliculele de celuloza bacteriana la care se adauga o cantitate de maxim 20% raportat la pelicula uda de apa distilata, sunt defibrilate timp total de 15 minute la temperatura camerei in cicluri de 4-5 minute fiecare. Celuloza defibrilata este liofilizata folosind un liofilizator FreeZone de 2.5 L. Celuloza obtinuta sub forma de spuma este apoi maruntita intr-o moara centrifugala de tip ZM 200 (Retsch), rezultand nanofibrile de celuloza uscata sub forma pulverulenta. Defibrilarea peliculei de celuloza bacteriana a fost pusa in evidenta prin AFM comparativ cu pelicula initiala (Fig. 1a - imaginea AFM a peliculei de celuloza bacteriana; Fig. 1b - imaginea AFM a peliculei defibrilate conform Exemplului 1).

Exemplul 2

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca timpul total de defibrilare cu ajutorul blenderului este de 30 minute. Imaginea AFM a fibrelor (Fig. 1c) confirma defibrarea mai avansata si dimensiunea mai mica a acestora.

Exemplul 3

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca, intre defibrilarea peliculelor de celuloza bacteriana cu ajutorul blenderului si liofilizare se interpune o faza suplimentara de omogenizare folosind o moara coloidala (1 trecere).

Exemplul 4

Se lucreaza ca la exemplul 3 cu deosebirea ca celuloza bacteriana defibrilata cu ajutorul blenderului este trecuta de 5 ori prin moara coloidala. Investigarea microscopica a fibrelor confirma o defibrarea mai avansata.

Exemplul 5

O cantitate de 0,25 g nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata, obtinute conform exemplului 2, se amesteca cu 49,75 g PHB pulbere intr-un malaxor dotat cu rotor sigma la temperatura de 170°C cu viteza de 40 rpm timp de 10 minute. Compozitul obtinut (C1) se profileaza pe valt. Pentru caracterizare se preseaza placi cu dimensiunile 150x150x2 mm din care se stanteaza epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 1 comparativ cu PHB simplu, prelucrat in aceleasi conditii (M1).



Exemplul 6

Se lucreaza ca la exemplul 5 cu deosebirea ca 1,00 g nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata, obtinute conform exemplului 2, se amesteca cu 49,00 g PHB pulbere, obtinandu-se compozitul C2 cu caracteristicile mecanice din Tabelul 1.

Exemplul 7

Se lucreaza ca la exemplul 5 cu deosebirea ca 2,50 g nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata, obtinute conform exemplului 2, se amesteca cu 47,50 g PHB pulbere, obtinandu-se compozitul C3 cu caracteristicile mecanice din Tabelul 1.

Exemplul 8

O cantitate de 1,00 g nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, uscata, obtinute conform exemplului 1, se amesteca cu 49,00 g PHBV (12% polihidroxicvalerat) continand 10% plastifiant tributilacetilcitat intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 160°C cu viteza de 40 rpm timp de 8 minute. Compozitul obtinut (C4) se profileaza pe valt, se preseaza in placi, din care se stanteaza epruvete pentru incercari mecanice la tractiune. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 1 comparativ cu PHBV fara fibre de celuloza bacteriana, prelucrat in aceleasi conditii (M2).

Exemplul 9

O cantitate de 1,00 g nanofibre de celuloza bacteriana sub forma pulverulenta, obtinute conform exemplului 1, se disperseaza in 50 g solutie 10% aminopropiltriectoxisilan in amestec 90:10 etanol:apa, se amesteca la temperatura camerei timp de doua ore, se lasa in vas descoperit timp de 24 ore la temperatura camerei si, apoi, intr-o etuva la temperatura de 110 °C timp de o ora, rezultand nanofibre de celuloza bacteriana tratate cu aminosilan care se amesteca cu 49,00 g PHBV (12% polihidroxicvalerat) continand 10% plastifiant tributilacetilcitat intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 160°C cu viteza de 40 rpm timp de 8 minute. Compozitul obtinut (C5) se profileaza pe valt, se preseaza in placi, din care se stanteaza epruvete pentru incercari mecanice la tractiune (Tabel 1).

Exemplul 10

O cantitate de 5,50 g nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata, obtinute conform exemplului 1, se amesteca cu 269,50 g PHB pulbere intr-un amestecator rotativ timp de 20 minute la temperatura camerei si apoi intr-un extruder dublusnec cu L/D = 20 la o temperatura variind intre 140 si 170°C de la alimentare la capul de extrudare, firele obtinute fiind granulate si rezultand granule de material compozit. Materialul compozit obtinut nu prezinta semne de degradare.



Tabelul nr. 1

Compozit	Rezistenta maxima la tractiune MPa	Modulul de elasticitate la tractiune MPa
M1	26.4	2301
C1	28.1	2538
C2	29,9	2715
C3	25.8	2638
M2	22,8	1560
C4	23.9	1758
C5	24.5	1651



COMPOZITIE SI PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR DIN POLIHIDROXIALCANOATI SI NANOFIBRE DE CELULOZA BACTERIANA

Revendicari

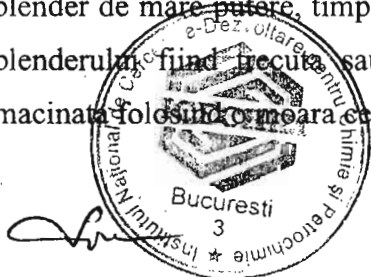
1. Nanocompozite de polihidroxiclcanoati cu nanofibre de celuloza bacteriana **caracterizate prin aceea ca** sunt constituite din 0,2...20 parti nanofibre de celuloza bacteriana, 0...20 parti plastifiant si 60...99,8 parti polihidroxiclcanoat ca polimer matrice.

2. Nanocompozite polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana conform revendicarii 1 **caracterizate prin aceea ca** nanofibrele de celuloza bacteriana sunt tratate cu organosilan prin dispersare in solutie 2-10 % organosilan in amestec etanol:apa (90:10) timp de 2 ore la temperatura camerei, apoi mentinere timp de 24 ore la temperatura camerei si, apoi, intr-o etuva la temperatura de 110 °C timp de 1...2 ore.

3. Nanocompozite polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana conform revendicarii 1 **caracterizate prin aceea ca** polihidroxiclcanoatul ca matrice polimerica poate fi: poli-(3-hidroxiclbutirat), poli-(3-hidroxiclbutirat-co-3-hidroxiclvalerat) sau oricare alt polihidroxiclcanoat cu lant scurt sau mediu.

4. Procedeu de obtinere a nanocompozitelor polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca** se obtin din 0,2...20 parti nanofibre de celuloza bacteriana, 0...20 parti plastifiant si 60...99,8 parti polihidroxiclcanoat care se amesteca 1) direct intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma, cu rotire in contrasens, cu viteza cuprinsa intre 20 si 60 min⁻¹ timp de 3...15 min, la o temperatura cuprinsa intre 140 si 200°C, in functie de tipul de polihidroxiclcanoat folosit ca matrice polimerica si cantitatea de plastifiant, fiind apoi profilat pe valt in foaie, care se marunteste intr-o moara cu cutite rotative, rezultand materialul nanocompozit A sau 2) mai intai intr-un amestecator rotativ timp de 10-30 minute la o temperatura cuprinsa intre 20 si 35°C si apoi intr-un extruder dublusnec cu L/D = 20 - 30 la o temperatura variind intre 140 si 200°C, in functie de tipul de polihidroxiclcanoat folosit ca matrice polimerica si cantitatea de plastifiant, fiind apoi granulat si rezultand granule de material nanocompozit B.

5. Procedeu de obtinere a nanocompozitelor polimerice cu nanofibre de celuloza bacteriana conform revendicarii 4 **caracterizat prin aceea ca** nanofibrele de celuloza bacteriana in forma pulverulenta, uscata, usor de folosit ca material de umplutura si modificator in nanocompozite polimerice se obtin din pelicule umede de celuloza bacteriana care sunt defibrilate in cantitate mica de apa distilata, de maxim 20% raportat la pelicula uda, folosind un blender de mare putere, timp de 15 pana la 60 min, suspensia de celuloza defibrilata cu ajutorul blenderului fiind trecuta sau nu printr-o moara coloidala (1...5 treceri), apoi liofilizata si macinata folosind o moara centrifugala (la o turatie de minim 5000 min⁻¹).



29

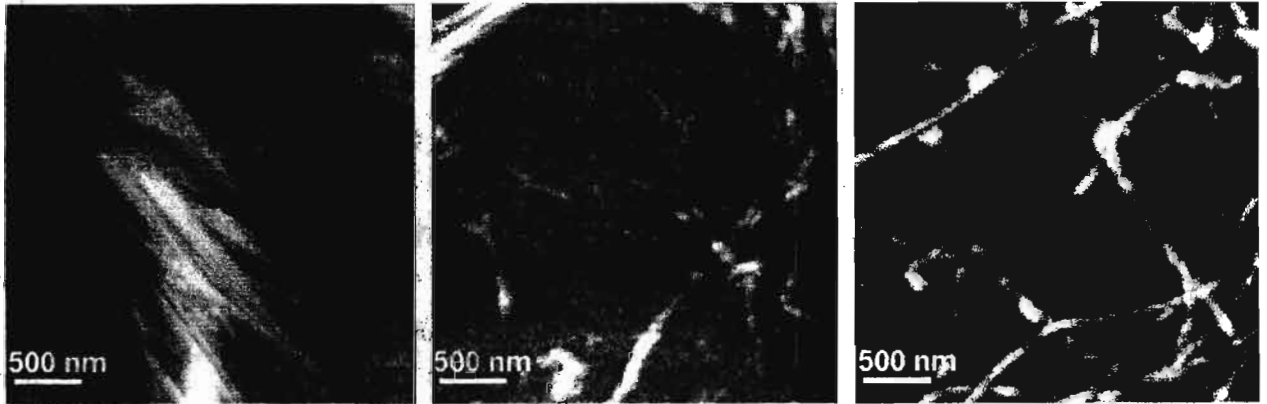


Fig. 1. a - imaginea AFM a peliculei de celuloza bacteriana; b - imaginea AFM a peliculei defibrilate conform Exemplului 1; c - imaginea AFM a peliculei defibrilate conform Exemplului 2;

