



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00724

(22) Data de depozit: 11/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

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

(72) Inventatori:
• VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• COROBEA MIHAI COSMIN,
BD. ION MIHALACHE NR. 47, BL. 16A,
SC. A, ET. 4, AP. 9, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FLOREA DOREL, STR. EMIL RACOVITĂ,
NR.2, BL.R18, SC.1, ET.2, AP.9, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TEODORESCU GEORGE-MIHAIL,
ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.126, BL.D25, SC.A,
ET.1, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• AFILIPOAEI ANDREEA, STR.CIUCEA,
NR.8, BL.L18, SC.1, ET.5, AP.27,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) CONCENTRAT PENTRU ÎMBUNĂȚĂȚIREA REZISTENȚEI
LA ȘOC A POLIAMIDEI BIOBASED, PROCEDEU
DE OBTINERE ȘI DE UTILIZARE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite pe bază de poliamidă (PA) rezultată integral din surse bioregenerabile, utilizate la fabricarea de repere injectate pentru industria auto. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: realizarea unui concentrat prin amestecarea într-un amestecător rotativ, la temperatura camerei a 45,86...49,25% PA integral din resurse naturale regenerabile (bio-PA), de viscozitate medie, 11,46...14,96% agent de compatibilizare copolimer de etilenă modificată cu anhidridă, aditivi specifici pentru prelucrarea în topitură, și 38,88...39,08%

nanografenă modificată, omogenizarea în topitură într-un extruder dublu-șneac, echisens, amestecarea concentratului sub formă de granule în proporție de 16,67...21,80% cu bio-PA cu omogenizare, prelucrarea prin injecție la temperatura de 220...230°C și temperatura matriței 70...90°C, din care rezultă compozite cu rezistență la șoc îmbunătățită cu min 40%, un modul de elasticitate mai mare cu 10...20% și o rezistență la tracțiune similară bio-PA.

Revendicări: 5



**CONCENTRAT PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA REZISTENȚEI LA ȘOC A
POLIAMIDEI „BIOBASED”, PROCEDEU DE OBTINERE ȘI
DE UTILIZARE A ACESTUIA**

Invenția se referă la compoziția unui concentrat pe bază de poliamida „biobased” (poliamidă obținută integral din surse bioregenerabile) (bio-PA), nanografenă multistrat (GnP) modificată și agent de compatibilizare, la un procedeu de obținere a acestuia și la un procedeu de utilizare a respectivului concentrat pentru îmbunătățirea rezistenței la șoc a bio-PA și obținerea unor compozite pe bază de bio-PA cu proprietăți termice și mecanice îmbunătățite, utilizabile la producerea de reperi injectate pentru industria auto.

Poliamida, în mod special poliamida 6 (PA6) și poliamida 6,6 (PA6,6), se numără printre polimerii cei mai utilizați la obținerea de compozite polimerice pentru fabricarea de piese auto. Compozitele poliamidice armate cu fibre (de obicei, fibre de sticlă-FS) reprezintă soluția pentru materialele de construcție ușoare, datorită flexibilității, funcționalității și prelucrabilității lor în piese complicate. Tendințele emergente în dezvoltarea de materiale ușoare pentru industria auto, constau în reducerea pe cât posibil a conținutului de fibră de sticlă și dezvoltarea de compozite polimerice ranforsate cu agenți de armare performanți, dar mai ieftini și mai ecologici. Nanoumpluturile cu structură 2D au atras atenția multor cercetători, datorită proprietăților lor mecanice deosebite. Prin încorporarea unor concentrații relativ mici (5-10 %) într-o matrice polimerică se pot obține nanocompozite polimerice cu proprietăți îmbunătățite semnificativ față de polimerul inițial. Grafena, un nanomaterial bi-dimensional (structură 2D), cu o suprafață specifică deosebit de ridicată ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), este considerată cel mai rezistent material, având o rezistență mecanică de cca 100 de ori mai mare ca cea a oțelului. Proprietățile nanocompozitului depind de gradul de dispersie a grafenei în matricea polimerică și de intensitatea legăturii la interfața grafenă-matrice polimerică. În mod obișnuit, dispersia uniformă a grafenei în matricea polimerică se obține prin modificarea chimică sau funcționalizarea grafenei, cele mai utilizate în acest sens fiind oxidul de grafenă (GO) și oxidul redus de grafenă (RGO).

În brevetul **US2015114472A1** este descris un procedeu de obținere a unor compozite pe bază de PA cu masa moleculară mică, PA 11/PA 12 și oxid de grafenă (straturi de grafenă funcționalizată obținute prin oxidarea grafitului, cu raport C:O între 3 și 20). Pentru obținerea compozitelor se pornește fie de la monomerul specific PA 11/PA12, fie de la polimerul pre-polimerizat, urmat de polimerizarea monomerului sau polimerizarea ulterioară a pre-

polimerului în prezența de oxid de grafenă. Monomerul sau pre-polimerul se adaugă la o soluție stabilă de oxid de grafenă într-un solvent potrivit pentru sinteza poliamidei, ales dintre apă, n-metilpirolidonă (NMP), dimetilformamidă (DMF), tetrahidrofuran (THF), alcooli, etilen/butilen/propilen glicoli și apoi amestecul se încălzește la diferite temperaturi (în general mai ridicate decât temperatura de topire a monomerului), în atmosferă inertă, diverși timpi. În funcție de temperatura și timpul de încălzire se obțin diferite rapoarte C:O. Compozitele obținute, cu un conținut de 0,01-5 % oxid de grafenă, prezintă viteză scăzută de absorbție a apei și durabilitate îmbunătățită (în medii corozive) față de compozitele fără oxid de grafenă. Aceste compozite sunt recomandate pentru obținerea de conducte flexibile, rezistente la temperatură și presiune, utilizate la transportul produselor petroliere. Procedul descris este unul destul de laborios, care necesită respectarea cu strictețe a unor condiții specifice, impuse de lucrul cu monomeri și solvenți.

În brevetul **KR20140012333A** este descrisă o metodă de obținere a unui compozit pe bază de poliamidă și grafenă a cărei suprafață este modificată cu o grupă funcțională în care un monomer pe bază de lactamă alifatică, cu un conținut de 4-20 atomi de carbon, este polimerizat prin deschidere de ciclu, în prezența unui catalizator și a unui inițiator de polimerizare. Compozitul rezultat prezintă proprietăți mecanice, stabilitate termică și conductivitate îmbunătățite.

Dintre diferitele metode de încorporare a grafenei sau a grafenei modificate într-o matrice polimerică este preferată metoda de amestecare în topitură, datorită flexibilității, compatibilității cu tehnicile curente de prelucrare a polimerilor și acțiunii blânde asupra mediului (lipsa solvenților).

Brevetul CN110172245A se referă la o compoziție pe bază de PA 6,6 și grafenă și la un procedeu de obținere a acesteia. Procedul constă în obținerea prealabilă a unei soluții vâscoase de acoperire a granulelor de PA 6,6, pe bază de alcool polivinilic (PVAI) și GO. Procedul este destul de laborios, obținându-se inițial soluții apoase pe bază de PVAI și respectiv GO, care se amestecă prin agitare la 100 °C, până la 6 ore, după care, soluția obținută, se amestecă cu granulele de PA 6,6 și apoi se usucă, mai întâi într-un mediu constant de temperatură, de la 25 °C la 100 °C, timp de 1-6 h, urmat de uscarea la vid la 80-105 °C, 6-12 ore. Amestecul astfel obținut se prelucrează în topitură pe un extruder dublu-șneac, la temperatura de 70-275 °C și la turația melcilor de 60-180 rpm. Din analiza dinamică mecanică (DMA) a rezultat o creștere a modului de înmagazinare cu 25-37 % pentru compozitele obținute, față de PA 6,6 de referință.

Pentru o dispersie uniformă a nanoumpluturii în matricea polimerică și obținerea unor compozite cu performanțe mai ridicate, se preferă lucrul cu concentrat.

Brevetul **US2015294752A1** descrie un procedeu de obținere a unui concentrat pe bază de 20-50 % nanografenă, 20-40 % negru de fum electroconductiv, 1-15 % agent de dispersie și 1-20 % polimer de bază ales dintre cel puțin o poliolefină (polietilenă de joasă densitate-LDPE), poliester, policarbonat (PC), poliuretan (PU) și copolimer acrilonitril-butadien-stiren (ABS). Suprafața nanografenei se modifică cu un agent de cuplare, cu grupe funcționale hidrofili și hidrofobe, care îmbunătățește compatibilitatea dintre componenți prin formarea unor legături chimice între negrul de fum și polimerul de bază. Pentru evitarea aglomerării nanografenei se preferă adaosul cel puțin a unui agent de dispersie, ales dintre ceară de polietilenă, ceară de poliamidă, ceară de polipropilenă, ceară de acetat de vinil, ceară parafinică, stearamidă, adipat de polietilenglicol, stearat de calciu, stearat de zinc și polimetilmetacrilat. Ca agent de modificare a suprafeței nanografenei este selectat un alcoxisilan (3-aminopropyl triethoxysilane) care se adaugă într-un amestec alcool/apă și apoi în soluția formată se amestecă nanografena prin ultrasonare. În final, soluția se filtrează, iar pulberea umedă obținută se usucă și se obține nanografenă cu suprafața modificată. Mai departe, grafena modificată se amestecă, la turație mare, într-un amestecător, împreună cu ceilalți componenți, după care amestecul obținut se malaxează la 150-180 °C, timp de 10 minute. Compoziția obținută se macină și se prelucrează în fire cu ajutorul unui extruder dublu-șnec. Firele extruse sunt răcite într-o baie cu apă, apoi sunt uscate și granulate, obținându-se concentratul. Procedul de obținere a concentratului este destul de laborios, implică mai multe etape de amestecare și omogenizare în topitură, iar compoziția, deși se precizează în descrierea brevetului că nu se limitează doar la componentele descrise ca preferate, totuși nu rezultă dacă se poate folosi și la poliamidă. Mai mult, în descrierea brevetului se menționează că acest concentrat are ca efect obținerea unor compozite polimerice cu proprietăți mecanice, termice, electrice și chimice îmbunătățite, dar nu sunt cuantificate proprietățile.

În brevetul **CN108102358A** este descrisă o metodă de obținere a unui concentrat cu proprietăți conductive pe bază de nanotub de carbon și/sau grafenă. Metoda de obținere a concentratului implică mai multe etape care constau în dizolvarea nanotubului de carbon/grafenei într-un solvent inert volatil, tratarea ultrasonică timp de o oră și apoi amestecarea cu matricea polimerică și cu un agent de compatibilizare, într-un amestecător intensiv, la temperatura camerei. Amestecul obținut se omogenizează în topitură pe un extruder dublu-șnec și se obține concentratul conductiv, care, mai departe, se diluează cu poliamidă și se obține un compozit cu proprietăți conductive excelente.

În ultimii ani, interesul pentru compozitele pe bază de bio-polimeri a crescut, deoarece acestea reprezintă o alternativă de succes la materialele pe bază de petrol. În plus, bio-polimerii cu agenți de ranforsare au găsit aplicații pe scară largă în multe domenii ale industriei datorită proprietăților lor îmbunătățite. Datorită proprietăților mecanice deosebite, a absorbției scăzute de apă și a rezistenței termice și chimice ridicate, bio-PA își găsește aplicabilitatea în numeroase domenii ale industriei, în special în aplicații electrice, electronice și auto. Totuși, pentru utilizări în industria auto, bio-PA trebuie să prezinte proprietăți speciale și mult îmbunătățite. Aceste proprietăți pot fi obținute prin adăugarea agenților de armare. Adăugarea de grafenă în bio-poliamidă asigură un material nanocompozit cu rigiditate îmbunătățită, stabilitate termică ridicată, dar cu duritate și elasticitate scăzute. Pentru obținerea de structuri ușoare, utilizate în industria automobilelor, compozitul polimeric trebuie să prezinte proprietăți mecanice îmbunătățite, echilibrate, atât în ceea ce privește rigiditatea, rezistența cât și duritatea și elasticitatea.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția constau în realizarea unui concentrat pe bază de bio-PA, agent de compatibilizare și o GnP modificată, a unui procedeu pentru obținerea concentratului sub formă granulară și a unui procedeu de utilizare a acestuia, în care GnP este uniform dispersată urmare a adeziunii puternice la interfața bio-PA/nanografenă. Pentru realizarea adeziunii la interfață se utilizează nanoplăchete de grafenă, cu suprafața specifică de 120–500 m²/g și grosime 2–6 nm, modificată cu alcoxisilani și/sau rășină epoxi, agent de compatibilizare (polimer funcționalizat) și aditivi specifici pentru prelucrarea în topitură (antioxidant și lubrifiant). Raportul dintre componenți, ordinea de amestecare și condițiile de compoundare sunt stabilite astfel încât compozitul final, obținut prin amestecarea concentratului cu bio-PA, să mențină min 40 % din elasticitatea bio-PA, să aibă o rezistență la șoc îmbunătățită cu min 40 %, la un conținut de nanografenă de 5 %, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și stabilitatea termică să scadă față de bio-PA.

Compoziția pentru realizarea concentratului pe bază de bio-PA, agent de compatibilizare și o nanografenă multistrat modificată, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice raportate la total amestec: a) 45,86 % ... 49,25 % bio-PA cu viscozitate medie, 100% din resurse naturale, regenerabile, b) 11,46 % ... 14,96 % agent de compatibilizare copolimer de etilenă modificată cu anhidridă, c) 38,88 % ... 39,08 % nanografenă modificată, fie în raport 1:0,3 cu o rășină epoxi cu viscozitate scăzută, sau cu un amestec de aminosilan și rășină epoxi cu viscozitate scăzută, în raport 1:1, fie, mai întâi, cu aminosilan, în raport 1:0,3 și apoi cu

rășină epoxi cu viscozitate scăzută în raport 1:0,39 și d) 0,30 % ... 0,31 %, față de bio-PA, amestec 4:1 de agent de dispersie/lubrifiere și antioxidant fenolic împiedicat steric.

Procedeul pentru obținerea concentratului și utilizarea lui pentru îmbunătățirea rezistenței la șoc a compozitelor pe bază de poliamidă constă în aceea că, într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă, la temperatura camerei, bio-PA cu agentul de compatibilizare, cu agentul de dispersie/lubrifiere, cu antioxidantul și cu GnP modificată. Înainte de utilizare, bio-PA și GnP se usucă 2 ore, la 80 °C, sub vid. GnP poate fi în prealabil modificată, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm, cu aminosilan și/sau rășină epoxi, care, în prealabil, se dizolvă în acetonă (1 g/100 mL), prin agitare 10 minute, la temperatura camerei. În amestecătorul rotativ, se amestecă poliamida cu agentul de compatibilizare, timp de 2-3 minute, apoi se adaugă agentul de dispersie/lubrifiere și antioxidantul și se continuă amestecarea încă 5 minute și la final se adaugă GnP modificată și se mai amestecă totul încă 7 minute. Amestecul final rezultat se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 140-150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 210-220 °C. Firele extruse sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, se usucă 2 ore la 80 °C, sub vid, după care se amestecă în proporție de 16,67 % ... 21,80 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu bio-PA, uscată în prealabil 2 ore, la 80 °C, sub vid și apoi se omogenizează în topitură, fie într-o etapă intermediară, într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C, urmată de prelucrarea prin injecție, fie direct în timpul prelucrării prin injecție, la temperatura de injecție de 220-230 °C și temperatura matriței de 70-90 °C.

Aplicarea invenției conduce la următoarele avantaje:

- obținerea unui concentrat sub formă granulară care se dispersează ușor și uniform într-o matrice de poliamidă;
- lucrul în condiții mai curate și de siguranță;
- amestecarea concentratului cu poliamidă permite obținerea unor compozite cu rezistență la șoc îmbunătățită cu min 40 %, fără scăderea rigidității, a rezistenței și a stabilității termice a bio-PA;
- amestecarea concentratului cu poliamidă permite obținerea unor compozite polimerice cu proprietăți îmbunătățite care își găsesc utilizări în industria auto, precum și în alte domenii, pentru obținerea de repere mai ușoare și cu rezistență mecanică înaltă, capabile să înlocuiască reperele din metal;

- procedeul conform invenției este simplu și se aplică pe utilaje tipice de compoundare mase plastice, similare celor din dotarea producătorilor de profil.

Nanografena multistrat, GnP, utilizată în această invenție este sub formă de nanoplăchete cu suprafața specifică de 120–500 m²/g și grosime 2-6 nm.

Rășina, RE, utilizată pentru modificarea grafenei este o rășină epoxi cu viscozitate la 25 °C, 500-900 mPa·s, greutate echivalentă epoxidică 180-200 g și densitate la 20 °C aprox. 1,13 g/cm³.

Aminosilanul, APTES, utilizat în această invenție este (3-Aminopropil) trietoxisilan cu masa molară 221.372 g·mol⁻¹, densitatea 0.946 g/mL și punct de topire -70 °C.

Antioxidantul fenolic, I1076, utilizat în această invenție este octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate.

Agentul de dispersie/lubrifiere, StZn, utilizat în această invenție este sarea de zinc a acidului stearic.

Agentul de compatibilizare, CEA, este un copolimer de etilenă modificată cu anhidridă, cu densitate 0,87 g/cm³ și indice de curgere în topitură (190 °C/2,16 kg) 1,6 g/10 min.

Matricea polimerică, bio-PA, utilizată atât în compoziția concentratului, cât și pentru diluția concentratului obținut conform invenției este o poliamidă semicristalină, 100% din resurse naturale, regenerabile, cu viscozitate numerică 180 cm³/g și cu densitate la 25 °C 1,08 g/cm³.

Proprietățile la tracțiune ale compozitelor s-au determinat conform ISO 527, la 23 °C și 50 % umiditate relativă, cu 50 mm/min pentru rezistența la tracțiune și 1 mm/min pentru modulul de elasticitate, utilizându-se câte 5 epruvete pentru fiecare test, din fiecare probă. Rezistența la șoc Izod, crestă s-a măsurat conform ISO 180, utilizându-se câte 5 epruvete pentru fiecare probă. Stabilitatea termică s-a determinat prin analiză termogravimetrică (TGA).

Invenția se descrie mai în detaliu prin următoarele 4 exemple de realizare:

Exemplul 1

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat, la temperatura camerei, timp de 2-3 minute, 458,6 g bio-PA, uscată în prealabil 2 ore la 80 °C, sub vid, cu 149,6 g CEA, apoi s-au adăugat 2,3 g StZn și 0,7 g I1076 și s-a continuat amestecarea încă 5 minute și la final s-a adăugat 388,8 g GnP modificată cu RE (29,91 % GnP și 8,97 % RE), obținută în prealabil în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm, prin amestecarea GnP, care a fost uscată 2 ore la 80 °C, sub vid, cu RE, care, în prealabil, s-a dizolvat în acetonă (1 g/100 mL), prin agitare 10 minute, la temperatura camerei, apoi s-a amestecat întreg amestecul încă 7 minute. Amestecul final rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C.

Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi au fost granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-a amestecat în proporție de 16,67 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu bio-PA, uscată în prealabil 2 ore, la 80 °C, sub vid și apoi s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 230 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la șoc îmbunătățită cu 50%, un modul de elasticitate mai mare cu 15 %, 5 % pierdere de masă la 402 °C, o rezistență la tracțiune similară bio-PA și o diminuare a alungirii la rupere cu 60%, față de bio-PA.

Exemplul 2

Procedeul de obținere a concentratului a fost similar cu cel descris în Exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat, la temperatura camerei, 484 g bio-PA, uscată în prealabil 2 ore la 80 °C, sub vid, cu 122,2 g CEA, 2,4 g StZn și 0,6 g I1076 și 390,8 g GnP modificată cu amestec 1:1 de APTES și RE (24,43 % GnP și 14,65 % amestec 1:1 APTES și RE), obținută în prealabil în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm, prin amestecarea GnP, care a fost uscată 2 ore la 80 °C, sub vid, cu amestec 1:1 de APTES și RE. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-a amestecat în proporție de 20,47 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu bio-PA, uscată în prealabil 2 ore, la 80 °C, sub vid și apoi s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 230 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la șoc îmbunătățită cu 40 %, un modul de elasticitate mai mare cu 20 %, 5 % pierdere de masă la 409 °C, o rezistență la tracțiune similară bio-PA și o diminuare a alungirii la rupere cu 60 %, față de bio-PA.

Exemplul 3

Procedeul de obținere a concentratului a fost similar cu cel descris în Exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat, la temperatura camerei, 492,5 g bio-PA, uscată în prealabil 2 ore la 80 °C, sub vid, cu 114,6 g CEA, 2,5 g StZn și 0,6 g I1076 și 389,8 g GnP modificată, obținută în prealabil prin amestecarea GnP, care a fost uscată 2 ore la 80 °C, sub vid, mai întâi cu APTES, în raport 1:0,3 (23,09 % GnP și 6,90 % APTES), în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm, și apoi cu 8,99 % RE, în raport 1:0,39, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-a amestecat în proporție de 21,80 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu bio-PA, uscată în prealabil 2 ore, la 80 °C, sub vid și apoi s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 230°C și temperatura matriței de 80°C.

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la șoc îmbunătățită cu 55 %, un modul de elasticitate și o rezistență la tracțiune mai mari cu 10 %, 5 % pierdere de masă la 402 °C și o diminuare a alungirii la rupere cu 30%, față de bio-PA.

Exemplul 4

Procedeul de obținere a concentratului a fost similar cu cel descris în Exemplul 3 cu deosebirea că omogenizarea în topitură a concentratului cu bio-PA s-a făcut direct în timpul prelucrării prin injecție, la temperatura de injecție de 230 °C și temperatura matriței de 80 °C. Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la șoc îmbunătățită cu 50 %, iar stabilitatea termică, rigiditatea și rezistența sunt similare cu cele ale bio-PA.

**CONCENTRAT PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA REZISTENȚEI LA ȘOC A
POLIAMIDEI „BIOBASED”, PROCEDEU DE OBTINERE ȘI DE UTILIZARE A
ACESTUIA**

REVENDICARI

1. Concentrat pentru îmbunătățirea rezistenței la șoc a poliamidei „biobased” pe bază de poliamida obținută integral din surse bioregenerabile (bio-PA), nanografenă multistrat modificată și agent de compatibilizare, **caracterizat prin aceea că** este constituit din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice raportate la total amestec: a) 45,86 % ... 49,25 % bio-PA cu viscozitate medie, 100% din resurse naturale, regenerabile, b) 11,46 % ... 14,96 % agent de compatibilizare copolimer de etilenă modificată cu anhidridă, c) 38,88 % ... 39,08 % nanografenă modificată, fie în raport 1:0,3 cu o rășină epoxi cu viscozitate scăzută, sau cu un amestec de aminosilan și rășină epoxi cu viscozitate scăzută, în raport 1:1, fie, mai întâi, cu aminosilan, în raport 1:0,3 și apoi cu rășină epoxi cu viscozitate scăzută în raport 1:0,39 și d) 0,30 % ... 0,31 %, față de poliamidă, amestec 4:1 de agent de dispersie/lubrifiere și antioxidant fenolic împiedicat steric.
2. Procedeu pentru obținerea concentratului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, înainte de utilizare, bio-PA și GnP se usucă 2 ore la 80 °C, sub vid și apoi, într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă la temperatura camerei, mai întâi bio-PA cu agentul de compatibilizare, timp de 2-3 minute, apoi se adaugă agentul de dispersie/lubrifiere și antioxidantul și se continuă amestecarea încă 5 minute și la final se adaugă GnP modificată în prealabil, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm, cu rășină epoxi, care, în prealabil, se dizolvă în acetonă (1 g/100 mL), prin agitare 10 minute, la temperatura camerei, și se mai amestecă totul încă 7 minute, amestecul final rezultat se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 140-150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 210-220 °C, firele extruse sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul iar concentratul rezultat sub formă de granule se usucă 2 ore la 80 °C.
3. Procedeu pentru obținerea concentratului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, înainte de utilizare, bio-PA și GnP se usucă 2 ore la 80 °C, sub vid și apoi, într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă la temperatura camerei, mai întâi bio-PA cu agentul de compatibilizare, timp de 2-3 minute, apoi se adaugă agentul de

dispersie/lubrifiere și antioxidantul și se continuă amestecarea încă 5 minute și la final se adaugă GnP modificată în prealabil, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm, fie cu un amestec de aminosilan și rășină epoxi cu viscozitate scăzută, fie, mai întâi, cu aminosilan, și apoi cu rășină epoxi cu viscozitate scăzută, și se mai amestecă totul încă 7 minute, amestecul final rezultat se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 140-150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 210-220 °C, firele extruse sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul iar concentratul rezultat sub formă de granule se usucă 2 ore la 80 °C.

4. Procedeu de utilizare a concentratului obținut conform revendicării 1 pentru obținerea unor compozite pe bază de bio-PA cu rezistență la șoc îmbunătățită, **caracterizat prin aceea că**, prin amestecarea acestuia în proporție de 16,67 % ... 21,80 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu bio-PA, uscată în prealabil 2 ore, la 80 °C, sub vid și omogenizarea în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C, urmată de prelucrarea prin injecție la temperatura de injecție de 220-230 °C și temperatura matriței de 70-90 °C, conduce la obținerea unor compozite cu un conținut de nanografenă de 5 %, cu rezistență la șoc îmbunătățită cu 40-55 %, cu un modul de elasticitate mai mare cu 10-20 %, cu rezistența la tracțiune și stabilitatea termică similare bio-PA, fără ca alungirea la rupere să scadă mai mult de 35-40 % față de bio-PA.
5. Procedeu de utilizare a concentratului obținut conform revendicării 1 pentru obținerea unor compozite pe bază de bio-PA cu rezistență la șoc îmbunătățită, **caracterizat prin aceea că**, prin amestecarea acestuia în proporție de 16,67 % ... 21,80 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu bio-PA, uscată în prealabil 2 ore, la 80 °C, sub vid și omogenizarea în topitură direct în timpul prelucrării prin injecție, la temperatura de injecție de 220-230 °C și temperatura matriței de 70-90 °C, conduce la obținerea unor compozite cu un conținut de nanografenă de 5 %, cu rezistență la șoc îmbunătățită cu 40-55 %, cu un modul de elasticitate mai mare cu 10-20 %, cu rezistența la tracțiune și stabilitatea termică similare bio-PA, fără ca alungirea la rupere să scadă mai mult de 35-40 % față de bio-PA.