

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220362**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **399022**

(22) Data zgłoszenia: **27.04.2012**

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

(54) **Kompozyty poli(chlorku winylu) odporne na działanie mikroorganizmów
i sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

28.10.2013 BUP 22/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.10.2015 WUP 10/15

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

**UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH,
Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JOLANTA TOMASZEWSKA, Bydgoszcz, PL
STANISŁAW ZAJCHOWSKI, Bydgoszcz, PL
REGINA JEZIÓRSKA, Warszawa, PL
MARIA ZIELECKA, Warszawa, PL
ZOFIA ŻAKOWSKA, Łódź, PL
MAŁGORZATA PIOTROWSKA, Zgierz, PL
BEATA GUTAROWSKA, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Rosińska

PL 220362 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są kompozyty na osnowie poli(chlorku winylu) (PVC) odporne na działanie mikroorganizmów i sposób wytwarzania tych kompozytów.

Znane są z publikacji *Aiping Zhu, Aiyun Cai, Jie Zhang, Huawei Jia, Jingqing Wang, PMMA-grafted-silica/PVC nanocomposites: Mechanical performance and barrier properties, Journal of Applied Polymer Science 2008, 108 (4), 2189-2196* nanokompozyty poli(chlorku winylu) z nanokrzemionką otrzymane metodą mieszania w stanie stopionym za pomocą wyciągarki dwuślismakowej. W celu poprawy stopnia zdyspersgowania nanocząstek i zwiększenia kompatybilności między polimerową osnową a nanokrzemionką, jej powierzchnia została zmodyfikowana poli(metakrylanem metylu) (PMMA). Z dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) stwierdzono zwiększenie zarówno modułu sprężystości jak i temperatury zeszczenia w porównaniu do kompozytów PVC z niemodyfikowaną krzemionką. Zastosowanie hybrydowej nanokrzemionki jako nanonapełniacza powoduje poprawę właściwości mechanicznych (naprężenia przy zerwaniu, udarność i twardość), w wypadku gdy zawartość napełniacza jest $\geq 3\%$ mas. Stwierdzono, że współczynnik przepuszczalności O_2 i H_2O przez folie PMMA-SiO₂/PVC jest niższy w porównaniu z niemodyfikowanym PVC.

Nanokompozyty PVC z nanokrzemionką otrzymywane metodą mieszania w stanie stopionym znane są z publikacji *Ari, Gulsen Albayrak, Aydin, Ismail, A study on fusion and rheological behaviors of PVC/SiO₂ microcomposites and nanocomposites: The effects of SiO₂ particle size, Polymer Engineering and Science 2011, 51, 1574*. Stwierdzono, że wraz ze zmniejszającą się wielkością cząstek SiO₂ skraca się czas i obniża temperatura żelowania, natomiast zwiększa się moment obrotowy żelowania. Największą lepkość pozorną wśród badanych nanokompozytów wykazują nanokompozyty PVC zawierające cząstki SiO₂ o wielkości 25 nm. Wyniki SEM wskazują na występowanie w osnowie PVC agregatów krzemionki o wielkości 60–90 nm, wówczas gdy jako napełniacz stosowano nanocząstki o wielkości 25 nm.

Z artykułu *Abramowicz A., Obłój-Muzaj M., Zielecka M., Nanokompozyty o budowie sferycznej zamieszczonego w Materiałach XI Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Olsztyn 2011*, znane są wyniki badań właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i reologicznych mieszanek przetwórczych sporządzonych z otrzymanych w procesie polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu w obecności nanokrzemionki niefunkcjonalizowanej oraz nanokrzemionki winylowanej. Stwierdzono, że otrzymane materiały charakteryzują się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi niż niemodyfikowany PVC. Na podstawie obserwacji metodą SEM struktury plastyfikowanych mieszanek nanokompozytów PVC/krzemionka stwierdzono dobrą adhezję międzyfazową i równomierny stopień zdyspersgowania cząstek nanonapełniacza w osnowie PVC.

Z publikacji *Zampino, D.; Ferreri, T.; Puglisi, C.; Mancuso, M.; Zaccone, R.; Scaffaro, R., Ag-Composites with Antimicrobial Properties, IV INTERNATIONAL CONFERENCE TIMES OF POLYMERS (TOP) AND COMPOSITES. AIP Conference Proceedings 2008, 1042, 240–242* znane są kompozyty polimerowe o właściwościach przeciwbakteryjnych wytworzone przez zmieszanie granulatu plastyfikowanego poli(chlorku winylu) (PVC) ze srebrem w postaci nanocząstek i srebrem na nośniku w postaci zeolitu odpowiednio w ilości 8% wag. i 10% mas. Wyniki badań wskazują, że obecność srebra w żadnej z ww. postaci nie ma wpływu na właściwości termiczne i mechaniczne kompozytów PVC (w odniesieniu do czystego plastyfikowanego PVC). Badania odporności ww. kompozytów PVC na działanie bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis* wskazują, że kompozyty PVC zawierające nanocząstki srebra na nośniku zeolitu wykazują działanie przeciwbakteryjne wobec *S. epidermidis* i *E. coli*, natomiast kompozyty PVC zawierające nanocząstki srebra wykazują bardzo małą aktywność przeciwbakteryjną spowodowaną prawdopodobnie ich koagulacją i dlatego mają ograniczone działanie biobójcze.

Znana jest z publikacji *Monteiro D.R., Gorup L.F., Takamiya A.S., Ruvollo-Filho A.C., de Camargo E.R., Barbosa D.B. „The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver”, International Journal of Antimicrobial Agents 2009, 34, 103–110* wysoka skuteczność antybakteryjna srebra, polegająca na ograniczeniu kolonizacji bakterii na urządzeniach medycznych wytworzonych z poli(chlorku winylu). Poli(chlorek winylu) użyty do wytworzenia rurki do tchawicy, po chemicznej modyfikacji za pomocą NaOH i AgNO₃, stał się odporny na bakterie *P. aeruginosa*. Modyfikacja powierzchni spowodowała zmniejszenie przyczepności bakterii do podłoża, co zapobiegło skutecznie kolonizacji w czasie ponad 72 h.

W opisie patentowym US 2008/0194736 opisano sposób wytwarzania i właściwości kompozytów PVC z różnymi nanonapełniaczami, m.in. nanokrzemionką. Istotą rozwiązania jest sposób wytwarzania mieszanin zawierających PVC, nanonapełniacz i środek sprzęgający, polegający na mieszaniu składników w temperaturze 110–115°C i w czasie od 4 do 8 minut, a następnie wytlaczaniu otrzymanej suchej mieszanki. Dzięki opisanej metodyce uzyskano jednorodną dyspersję nanonapełniacza, również nanokrzemionki, w osnowie polimerowej.

Z przedstawionego przeglądu stanu techniki wynika, że znane są wyniki badań właściwości przetwórczych, mechanicznych, termicznych i bakteriobójczych kompozytów na osnowie PVC zawierających nanokrzemionkę lub nanosrebro, otrzymanych metodą mieszania w stanie stopionym. Nie opisano dotychczas kompozytów PVC zawierających napełniacz krzemionkowy z immobilizowanymi na jego powierzchni nanocząstkami srebra. Wprowadzenie nanosrebra immobilizowanego na powierzchni nanokrzemionki do osnowy PVC zapewnia jego dobrą dyspersję, a co za tym idzie wysoką efektywność biobójczą.

Przedmiotem wynalazku są kompozyty poli(chlorku winylu) odporne na działanie mikroorganizmów, wykazujące jednocześnie działanie biobójcze w stosunku do tych mikroorganizmów, zawierające PVC i środki pomocnicze w postaci mieszanki, oraz nanokrzemionkę zawierającą nanocząstki srebra.

Kompozyty poli(chlorku winylu) odporne na działanie mikroorganizmów, zawierające poli(chlorek winylu) i środki pomocnicze, według wynalazku charakteryzują się tym, że zawierają 0,5–10% wagowych, w stosunku do poli(chlorku winylu), nanokrzemionki sferycznej o wielkości cząstek 30–140 nm z immobilizowanymi nanocząstkami srebra w ilości 17000–75000 ppm.

Kompozyty według wynalazku zawierają nanokrzemionkę sferyczną z immobilizowanymi nanocząstkami srebra korzystnie w ilości 55000–75000 ppm.

Kompozyty poli(chlorku winylu) według wynalazku korzystnie zawierają nanokrzemionkę otrzymaną metodą zol-żel.

Kompozyty poli(chlorku winylu) według wynalazku korzystnie zawierają nanokrzemionkę otrzymaną z zolu krzemionkowego wytworzonego z wodnej mieszaniny zawierającej tetraalkoksylan, alkohol lub mieszaninę alkoholi alifatycznych oraz związek amoniowy, do której dodaje się wodny roztwór soli srebra oraz wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego w celu wytrącenia nanocząstek metalicznego srebra.

Kompozyty poli(chlorku winylu) według wynalazku jako nanonapełniacz krzemionkowy korzystnie zawierają nanokrzemionkę z immobilizowanymi na jej powierzchni nanocząstkami srebra, charakteryzującą się dobrą powtarzalnością właściwości fizykochemicznych, małym rozrzutem wielkości sferycznych cząstek oraz równomiernym rozkładem nanocząstek srebra. Nanokrzemionkę taką otrzymuje się sposobem opisanym w polskim zgłoszeniu patentowym P-390296.

Nanokrzemionka zawierająca immobilizowane nanocząstki srebra charakteryzuje się aktywnością biobójczą, co wykazano na podstawie testów mikrobiologicznych metodą pożywkową, na pożywkach płynnych prowadzonych w warunkach pełnego dostępu do substancji odżywczych. Immobilizowane na powierzchni nanokrzemionki nanocząstki srebra są stabilne i nie ulegają koagulacji w trakcie przechowywania, co zapewnia trwałość właściwości biobójczych i rozwiązuje problem zaniku tych właściwości spowodowany aglomeracją nanocząstek srebra.

Kompozyty według wynalazku zawierają typowe dla PVC środki pomocnicze jak: stabilizatory termiczne, modyfikatory udarności, modyfikatory pływnięcia, smary, porofory i inne.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania odpornych na działanie mikroorganizmów kompozytów na osnowie poli(chlorku winylu), zawierających nanokrzemionkę z immobilizowanymi nanocząstkami srebra, scharakteryzowanych powyżej.

Sposób wytwarzania kompozytów poli(chlorku winylu) odpornych na działanie mikroorganizmów określonych powyżej, według wynalazku polega na tym, że poli(chlorek winylu) oraz środki pomocnicze miesza się z nanokrzemionką sferyczną zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra do osiągnięcia temperatury 115–125°C, korzystnie 118–122°C, i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, następnie otrzymaną mieszaninę schładza się do temperatury poniżej 40°C i poddaje żelowaniu w temperaturze 170–185°C.

Homogeniczne wymieszanie składników mieszanki PVC z nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra można przeprowadzać w typowym mieszalniku szybkoobrotowym a schłodzenie otrzymanej mieszanki przeprowadza się w mieszalniku wolnoobrotowym. Proces żelowania w temperaturze 170–185°C przebiega w wytlaczarce jedno- lub dwuślimakowej lub gniotowni-

ku. Prędkość obrotowa powinna być tak dobrana, aby czas przebywania mieszaniny w urządzeniu przetwórczym był nie dłuższy niż 20 min.

Kompozyty według wynalazku na osnowie poli(chlorku winylu) z udziałem nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra są nowymi materiałami polimerowymi charakteryzującymi się homogenicznym zdyspergowaniem nanonapełniacza w osnowie polimerowej i odpornością na działanie mikroorganizmów takich, jak bakterie (np. *Escherichia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Salmonella Typhimurium* ATCC 14028, *Pseudomonas fluorescens*) oraz grzyby pleśniowe (np. *Aspergillus Niger*, *Paecilomyces variotii*, *Chaetomium globosum*, *Penicillium funiculosum*), przy jednocześnie dobrych właściwościach przetwórczych i użytkowych (duża wytrzymałość, sztywność, udarność i odporność cieplna).

Ze względu na właściwości biobójcze kompozyty na osnowie poli(chlorku winylu) zawierające nanokrzemionkę z immobilizowanymi nanocząstkami srebra mogą znaleźć zastosowanie, m.in. jako elementy wyposażenia wnętrz (np. blaty stołów, szafek), w miejscach użyteczności publicznej zwłaszcza w szpitalach, przychodniach zdrowia, laboratoriach mikrobiologicznych oraz do wytwarzania opakowań stosowanych w przemyśle spożywczym, a także jako tworzywa konstrukcyjne np. do produkcji elementów sprzętu AGD.

Nanokompozyty o składzie według wynalazku i sposób ich wytwarzania przedstawiono w przykładach.

Przykład 1

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarność, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych, 2 g hydrocerolu (środek spieniający i nukleujący, producent: Clariant) oraz 20 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 34 nm zawierającej 69288 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C . Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym, do temperatury $\leq 40^\circ\text{C}$, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie ładowano do komory plastografometru Brabendera o objętości 50 cm^3 i ugniatano w temperaturze 185°C (szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 30 min^{-1} , a masa wsadu 54 g). Proces prowadzono w ciągu 15 minut.

Zżelowane w plastografometrze kompozyty po rozdrobnieniu przy pomocy młynka nożowego prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm, z których wycinano paski o szerokości 10 mm do badań wytrzymałościowych oraz próbki do badań odporności na działanie mikroorganizmów. Do prasowania przyjęto temperaturę 175°C i ciśnienie co najmniej 5 MPa oraz czas prasowania 5 minut.

W tabeli 1 zestawiono charakterystyczne wartości odczytane z plastogramów ugniatania mieszaniny: maksymalny moment obrotowy (M_X) i w stanie równowagi (M_E), czas (t_X) oraz temperatura rzeczywista w chwili osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego (T_X) i temperatura rzeczywista w stanie równowagi momentu obrotowego (T_E). W tabeli 2 zestawiono wyniki badań mechanicznych kompozytów PVC otrzymanych według przykładów 1–7.

Przykład 2

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarność, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych i 2 g hydrocerolu oraz 80 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 34 nm zawierającej 69288 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C . Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym, do temperatury $\leq 40^\circ\text{C}$, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie ładowano do komory plastografometru Brabendera o objętości 50 cm^3 i ugniatano w temperaturze 185°C (szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 30 min^{-1} , a masa wsadu 54 g). Proces prowadzono w ciągu 15 minut.

Zżelowane w plastografometrze kompozyty po rozdrobnieniu przy pomocy młynka nożowego prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm, z których wycinano paski o szerokości 10 mm do badań wytrzymałościowych oraz próbki do badań odporności na działanie mikroorganizmów. Do prasowania przyjęto temperaturę 175°C i ciśnienie co najmniej 5 MPa oraz czas prasowania 5 minut.

Przykład 3

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarność, 20 g akry-

lowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych oraz 20 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 50 nm zawierającej 17000 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C . Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym, do temperatury $\leq 40^\circ\text{C}$, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie dozowano do wylłaczarki dwuślimakowej przeciwbieżnej firmy Brabender o średnicy ślimaków $D = 42 \text{ mm}$ i stosunku $L/D = 6$. Stosowano temperaturę cylindra 175°C i temperaturę głowicy 185°C oraz szybkość obrotową ślimaków 80 min^{-1} . Wylłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono przy pomocy granulatora nożowego.

Granulat prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm stosując temperaturę prasowania 175°C i ciśnienie co najmniej 5 MPa oraz czas prasowania 5 minut. Z wyprasek wycinano paski o szerokości 10 mm do badań mechanicznych oraz próbki do badania odporności na działanie mikroorganizmów.

Przykład 4

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarności, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych i 2 g hydrocerolu oraz 80 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 50 nm zawierającej 55000 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C . Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym, do temperatury $\leq 40^\circ\text{C}$, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie dozowano do wylłaczarki dwuślimakowej przeciwbieżnej firmy Brabender o średnicy ślimaków $D = 42 \text{ mm}$ i stosunku $L/D = 6$. Stosowano temperaturę cylindra 175°C i temperaturę głowicy 185°C oraz szybkość obrotową ślimaków 50 min^{-1} . Wylłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono przy pomocy granulatora nożowego.

Granulat prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm stosując temperaturę prasowania 175°C i ciśnienie co najmniej 5 MPa oraz czas prasowania 5 minut. Z wyprasek wycinano paski o szerokości 10 mm do badań mechanicznych oraz próbki do badania odporności na działanie mikroorganizmów.

Przykład 5

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarności, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych oraz 200 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 54 nm zawierającej 34644 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C . Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury $\leq 40^\circ\text{C}$, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie dozowano do wylłaczarki dwuślimakowej przeciwbieżnej firmy Brabender o średnicy ślimaków $D = 42 \text{ mm}$ i stosunku $L/D = 6$. Stosowano temperaturę cylindra 175°C i temperaturę głowicy 185°C oraz szybkość obrotową ślimaków 60 min^{-1} . Wylłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono przy pomocy granulatora nożowego.

Granulat dozowano bezpośrednio do zasobnika tworzywa wtryskarki Wh 80 Ap produkcji Metalchem Poznań. W trakcie wtryskiwania stosowano następującą temperaturę cylindra poczynając od zasobnika tworzywa: 150, 165, 175 i 180°C oraz szybkość obrotową ślimaka 100 min^{-1} . Czas wtryskiwania wynosił 3 s, czas docisku 7 s, czas chłodzenia 30 s. Do wytwarzania próbek w postaci wiosełek typu 1A o długości 150 mm, grubości 4 mm i szerokości 10 mm zgodnych z normą EN ISO 527-2 zastosowano formę dwugniazdową o temperaturze 18°C . Kształtki w postaci wiosełek zastosowano do badań mechanicznych oraz odporności na działanie mikroorganizmów.

Przykład 6

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarności, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych i 2 g hydrocerolu oraz 200 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 77 nm zawierającej 34644 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano w ciągu 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C . Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury $\leq 40^\circ\text{C}$, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie dozowano do wylłaczarki dwuślimakowej przeciwbieżnej firmy Brabender o średnicy ślimaków $D = 42 \text{ mm}$ i stosunku $L/D = 6$. Stosowano temperaturę cylindra 175°C i temperaturę głowicy 185°C oraz szybkość obrotową ślimaków 50 min^{-1} . Wylłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono przy pomocy granulatora nożowego.

Granulat dozowano bezpośrednio do zasobnika tworzywa wtryskarki Wh 80 Ap produkcji Metalchem Poznań. W trakcie wtryskiwania stosowano następującą temperaturę cylindra poczynając od zasobnika tworzywa: 150, 165, 175 i 180°C oraz szybkość obrotową ślimaka 100 min⁻¹. Czas wtryskiwania wynosił 3 s, czas docisku 7 s, czas chłodzenia 30 s. Do wytwarzania próbek w postaci wiosełek typu 1A o długości 150 mm, grubości 4 mm i szerokości 10 mm zgodnych z normą EN ISO 527-2 zastosowano formę dwugniazdową o temperaturze 18°C. Kształtki w postaci wiosełek zastosowano do badań mechanicznych oraz odporności na działanie mikroorganizmów.

Przykład 7

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC S-58, 60 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 20 g akrylowego modyfikatora udarowości, 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia, 6 g smaru na bazie wosków i żywic poliestrowych i 2 g hydrocerolu oraz 200 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 132 nm zawierającej 34644 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut z zastosowaniem szybkości obrotowej mieszadła 1800 min⁻¹ do uzyskania temperatury 120°C. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym, do temperatury ≤40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min⁻¹, a następnie dozowano do wyciarkarki dwuślimakowej przeciwbieżnej firmy Brabender o średnicy ślimaków D = 42 mm i stosunku L/D = 6. Stosowano temperaturę cylindra 175°C i temperaturę głowicy 185°C oraz szybkość obrotową ślimaków 60 min⁻¹. Wytłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono przy pomocy granuladora nożowego.

Granulat dozowano bezpośrednio do zasobnika tworzywa wtryskarki Wh 80 Ap produkcji Metalchem Poznań. W trakcie wtryskiwania stosowano następującą temperaturę cylindra poczynając od zasobnika tworzywa: 150, 165, 175 i 180°C oraz szybkość obrotową ślimaka 100 min⁻¹. Czas wtryskiwania wynosił 3 s, czas docisku 7 s, czas chłodzenia 30 s. Do wytwarzania próbek w postaci wiosełek typu 1A o długości 150 mm, grubości 4 mm i szerokości 10 mm zgodnych z normą EN ISO 527-2 zastosowano formę dwugniazdową o temperaturze 18°C. Kształtki w postaci wiosełek zastosowano do badań mechanicznych oraz odporności na działanie mikroorganizmów.

T a b e l a 1. Parametry przetwórcze podczas ugniatania nanokompozytów PVC

Wartości odczytane z plastogramów	Kompozyt PVC/1% mas. nanokrzemionki	Kompozyt PVC/8% mas. nanokrzemionki
M _x , Nm	37,2	33,8
M _E , Nm	30,7	31,9
t _x , min	6,0	4,2
T _x , °C	182	182
T _E , °C	190	190

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne nanokompozytów PVC opisanych w przykładach 1–7

Właściwość	Przykłady						
	1	2	3	4	5	6	7
Moduł sprężystości przy rozciąganiu ¹⁾ , MPa	2493	2761	2350	2670	2765	2705	2734
Wytrzymałość na rozciąganie ¹⁾ , MPa	49,4	50,1	51,5	51,4	49,8	50,4	51,1
Wydłużenie względne przy zerwaniu ¹⁾ , %	1005	39,2	91,2	8,5	7,9	8,4	7,9
Udarowość ²⁾ , kJ/m ²	nie pęka	55	nie pęka	nie pęka	nie pęka	nie pęka	nie pęka

¹⁾ Badanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu prowadzono wg PN-EN ISO 527-1, przy prędkości dolnej trawersy wynoszącej 10 mm/min.

²⁾ Udarowość metodą Charpy'ego wg PN-EN ISO 179-2

Nanokompozyty otrzymane według przykładów 1–7 wykazują odporność na działanie mikroorganizmów, polegającą na zmniejszeniu adhezji i liczby zaadherowanych komórek bakterii *Staphylo-*

coccus ureus, *Escherichia coli*, *Salmonella Typhimurium* oraz *Pseudomonas fluorescens* na powierzchni nanokompozytów PVC. Oznaczony metodą bioluminescencyjną poziom ATP komórek bakterii na powierzchni nanokompozytów był niższy w stosunku do niemodyfikowanego PVC (nie zawierającego nanokrzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami srebra), co wykazano dla bakterii *Escherichia coli* oraz *Pseudomonas fluorescens*. Nanokompozyty otrzymane według przykładów 1–7 wykazują również odporność na działanie grzybów pleśniowych np.: *Aspergillus Niger*, *Paecilomyces variotii*, *Chaetomium globosum* oraz *Penicillium funiculosum*.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyty poli(chlorku winylu) odporne na działanie mikroorganizmów, zawierające poli(chlorek winylu) i środki pomocnicze, **znamiennie tym**, że zawierają 0,5–10% wagowych, w stosunku do poli(chlorku winylu), nanokrzemionki sferycznej, otrzymanej metodą zol-żel, o wielkości cząstek 30–140 nm z immobilizowanymi nanocząstkami srebra w ilości 17000–75000 ppm.

2. Kompozyty według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają nanokrzemionkę sferyczną z immobilizowanymi nanocząstkami srebra w ilości 55000–75000 ppm.

3. Kompozyty według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają nanokrzemionkę otrzymaną z zolu krzemionkowego wytworzonego z wodnej mieszaniny zawierającej tetraalkoksylian, alkohol lub mieszaninę alkoholi alifatycznych oraz związek amoniowy, do której dodaje się wodny roztwór soli srebra oraz wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego w celu wytrącenia nanocząstek metalicznego srebra.

4. Sposób wytwarzania kompozytów poli(chlorku winylu) odpornych na działanie mikroorganizmów określonych w zastrz. od 1 do 4, **znamiennie tym**, że poli(chlorek winylu) oraz środki pomocnicze miesza się z nanokrzemionką sferyczną zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra do uzyskania homogenicznej mieszaniny i do osiągnięcia temperatury 115–125°C, korzystnie 118–122°C, następnie otrzymaną mieszaninę schładza się do temperatury poniżej 40°C i poddaje żelowaniu w temperaturze 170–185°C.

