

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **228448**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405169**

(22) Data zgłoszenia: **29.08.2013**

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B27N 1/00 (2006.01)

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.03.2015 BUP 05/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.03.2018 WUP 03/18

(73) Uprawniony z patentu:

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

**UNIwersytet Technologiczno-
-PRZYRODNICZY IM. JANA I JĘDRZEJA
ŚNIADECKICH W BYDGOSZCZY,
Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STANISŁAW ZAJCHOWSKI, Bydgoszcz, PL
JOLANTA TOMASZEWSKA, Bydgoszcz, PL
KRZYSZTOF LEWANDOWSKI, Chełmno, PL
JACEK MIROWSKI, Bydgoszcz, PL
REGINA JEZIÓRSKA, Warszawa, PL
MARIA ZIELECKA, Warszawa, PL
AGNIESZKA SZADKOWSKA, Warszawa, PL
ZOFIA ŻAKOWSKA, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Rosińska

PL 228448 B1

Opis wynalazku

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

Znane są z publikacji *Hyunjong Yim and Dae Su Kim, Physical properties of PVC/aminosilane-treated wood flour/organoclay composites, Polymers Advanced Technologies 2011, 23(11), 1441–1445* właściwości kompozytów poli(chlorku winylu) z mączką drzewną modyfikowaną aminosilanami i nanonapełniaczem w postaci organicznie modyfikowanego montmorylonitu otrzymanych metodą mieszania w stanie stopionym podczas ugniatania w reometrze Haake. Stwierdzono, że kompozyty zawierające modyfikowaną mączkę drzewną charakteryzowały się lepszą adhezją włókien drzewnych do osnowy polimerowej co powoduje zmniejszenie nasiąkliwości kompozytu. Dodatek nanonapełniacza wpływa korzystnie na wytrzymałość na rozciąganie i zginanie oraz moduł przy zginaniu, niezależnie od zawartości mączki drzewnej w kompozycie.

Hybrydowe kompozyty PVC z mączką drzewną modyfikowaną silanowym środkiem sprzęgającym i z organicznie modyfikowanym montmorylonitem otrzymywane metodą wytłaczania za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej stożkowej opisano również w *Yongsheng Zhao, Kejian Wang, Fuhua Zhu, Ping Xue, Mingyin Jia, Physical properties of PVC/aminosilane-treated wood flour/organoclay composites, Polymer Degradation and Stability 2006, 91, 2874–2883*. Stwierdzono, że modyfikacja kompozytów PVC/mączka drzewna montmorylonitem istotnie poprawia właściwości mechaniczne oraz zmniejsza palność.

Z publikacji *Biplab K. Deka, Tarun K. Maji, Manabendra Mandal, Study on properties of nanocomposites based on HDPE, LDPE, PP, PVC, wood and clay, Polymer Bulletin 2011, 67, 1875–1892* znane są kompozyty polimerowe wytworzone przez zmieszanie roztworów polietylenu dużej gęstości, polietylenu małej gęstości, polipropylenu i poli(chlorku winylu) (1:1:1:0.5) w mieszaninie tetrahydrofuranu i ksyleny, z mączką drzewną i nanoglinką oraz kompatybilizatorem. Modyfikacja nanoglinką spowodowała poprawę stabilności termicznej kompozytu, wzrost modułu zachowawczego, modułu stratności, współczynnika stratności i zmniejszenie palności. Jednocześnie obniżeniu uległa odporność kompozytu na działanie bakterii.

W opisie patentowym PL 211260 opisano sposób otrzymywania cienkich folii jedno- lub wielowarstwowych z tworzyw sztucznych, w tym z poli(chlorku winylu), o właściwościach antyseptycznych, przeznaczonych zwłaszcza do pakowania środków spożywczych. Opisane materiały wykazują efekt antyseptyczny na skutek dodatku srebra w postaci mikroemulsji nieorganicznej lub organicznej. Cienka folia jednowarstwowa o właściwościach bakteriobójczych w stosunku do bakterii *Salmonella typhimurium* oraz *Staphylococcus aureus*, zawiera rozproszone srebro w ilości od 0,0005 do 0,5% wag. w stosunku do masy tej warstwy z tym, że 10–30 cz. wag. srebra występuje w postaci jonowej oraz 70–90 cz. wag. srebra występuje w postaci metalicznej o wielkości cząstek 10–100 nm.

W opisie patentowym PL 195047 przedstawiono sposób wytwarzania i właściwości kompozycji plastyfikowanego PVC przeznaczonych do termoplastycznego kalandrowania wysoko- i nanapełnionych folii, zwłaszcza dla nośnych spodnich warstw wielowarstwowych wykładzin podłogowych, zawierającej od 70 do 100 cz. wag. na każde 100 cz. wag PVC nie pylącej mączki drzewnej z drzew iglastych. Kompozycje charakteryzowały się korzystniejszymi właściwościami w porównaniu do mieszanki porównawczej, nie zawierającej napełniacza drzewnego, m.in. mniejszym ciężarem właściwym, lepszą izolacyjnością termiczną, zdolnością tłumienia hałasu oraz stabilnością termiczną wymiarów.

Znane są z publikacji *Bažant P., Kožáková Z., Hudek O., Machovský M., Pastorek M., Kuřitka I., Composite material based on hybrid micro-sized Ag-ZnO filler for antibacterial applications, 3rd International Conference on NANOCAN, Brno 2011, 459–465* hybrydowe napełniacze Ag-ZnO o właściwościach biobójczych stosowane jako napełniacz do PVC typu medycznego. Wprowadzony metodą mieszania w stopie modyfikator spowodował wzrost odporności PVC na działanie *Escherichia coli*, nie stwierdzono działania antybakteryjnego przeciwko bakteriom z grupy gram dodatnich.

Znane są z publikacji *Asma B. Afzal, M. Javed Akhtar, Effect of inorganic silver nanoparticles on structural and electrical properties of polyaniline/PVC Blends, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2010, 20, 783–792* właściwości nanokompozytów PVC z nanocząstkami srebra otrzymanymi przez redukcję azotanu srebra związkami zawartymi w ekstrakcie z migdałów. Wprowadzenie nanocząstek srebra o wielkości 20 nm spowodowało poprawę właściwości mechanicznych i elektrycznych kompozytów.

W opisie patentowym US 2010/0330185 A1 przedstawiono zastosowanie mieszaniny tiabendazolu (TBZ) i 3-jodo-2-propinyl N-karbaminianu butylu jako środka biobójczego do wykorzystania jako modyfikatora kompozytów na podstawie polimerów termoplastycznych, w tym PVC, zawierających mączkę drzewną. Kompozyty te otrzymać można przez wymieszanie wszystkich składników a następnie wytłaczanie mieszaniny lub metodą mieszania w roztworze.

Z przedstawionego przeglądu stanu techniki wynika, że znane są kompozyty na podstawie PVC, zawierające mączkę drzewną, otrzymane przez mieszanie w stanie stopionym. Wykazują one lepsze właściwości fizyko-mechaniczne i termiczne (także zmniejszenie palności). Kompozyty te nie są jednak odporne na działanie mikroorganizmów. Opisano także kompozyty PVC odporne na działanie mikroorganizmów na skutek dodatku nanosrebra lub innych środków biobójczych. Właściwości te są jednak nietrwałe. Nanosrebro uwalniając się na powierzchnię polimeru i ulegając aglomeracji stopniowo zmniejsza aktywność biobójczą. Nie stwierdzono również działania antybakteryjnego przeciwko bakteriom z grupy gram dodatnich.

Opisany powyżej problem rozwiązano przez wprowadzenie do PVC mączki drzewnej oraz nanokrzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami srebra, które w wyniku reakcji z grupami hydroksylowymi są wbudowane w strukturę nanokrzemionki i w związku z tym nie mają tendencji do tworzenia aglomeratów i mogą być równomiernie zdyspergowane w osnowie poli(chlorku winylu), co zapewnia ich wysoką aktywność biobójczą i trwałość właściwości biobójczych. 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.

Nieoczekiwanie okazało się także, że wprowadzenie nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra powoduje korzystny efekt skrócenia czasu żelowania PVC zawierającego napelniacz w postaci mączki drzewnej co zwiększa wydajność procesu przetwórstwa tego polimeru. Jednocześnie poprawiają się właściwości użytkowe otrzymanego kompozytu, zwłaszcza sztywność.

Przedmiotem wynalazku są kompozyty drewnopodobne polichlorku winylu odporne na działanie mikroorganizmów, zawierające środki pomocnicze oraz mączkę drzewną i nanokrzemionkę z immobilizowanymi nanocząstkami srebra.

Drewnopodobne kompozyty poli(chlorku winylu) odporne na działanie mikroorganizmów, zawierające mączkę drzewną z drzew iglastych lub liściastych w ilości 20–70% w stosunku do masy kompozytu oraz środki pomocnicze jak stabilizatory termiczne, modyfikatory udarność, modyfikatory płynięcia, smary, środki spieniające, środki nukleizujące, według wynalazku charakteryzują się tym, że zawierają 0,5–10% wagowych, w stosunku do polichlorku winylu), nanokrzemionki sferycznej, otrzymanej metodą zol-żel, o wielkości cząstek 30–140 nm z immobilizowanymi nanocząstkami srebra w ilości co najmniej 20000 ppm.

Drewnopodobne kompozyty według wynalazku zawierają nanokrzemionkę sferyczną z immobilizowanymi nanocząstkami srebra korzystnie w ilości 50000–70000 ppm.

Drewnopodobne kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają nanokrzemionkę sferyczną z immobilizowanymi cząstkami nanosrebra otrzymaną z zolu krzemionkowego wytworzonego z wodnej mieszaniny zawierającej tetraalkoksylan, alkohol lub mieszaninę alkoholi alifatycznych oraz związków amoniowych, do której dodaje się wodny roztwór soli srebra oraz wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego w celu wytrącenia nanocząstek metalicznego srebra.

Nanokrzemionkę z osadzonym na jej cząstkach nanosrebrem korzystnie stosowaną do wytwarzania kompozytu według niniejszego wynalazku otrzymuje się sposobem przedstawionym w polskim zgłoszeniu patentowym P.390296. Tak wytworzona nanokrzemionka z immobilizowanymi na jej powierzchni nanocząstkami srebra, charakteryzuje się dobrą powtarzalnością właściwości fizykochemicznych, małym rozrzutem wielkości sferycznych cząstek oraz równomiernym rozkładem nanocząstek srebra.

Drewnopodobne kompozyty według wynalazku zawierają mączkę drzewną drzew iglastych lub liściastych o wielkości cząstek od 70 do 2000 μm . Kompozyty według wynalazku mogą zawierać typowe dla PVC środki pomocnicze jak: stabilizatory termiczne wapniowo-cynkowe np. Stabilox G-AV/2051 (Reagens GmbH Niemcy) lub cynoorganiczny np. Mark MOK 17 (Acros), modyfikatory

udarność np. poliakrylan/chlorowany polietylen ACM-24 (dystrybutor MAJUMI Sp. z o.o.) lub chlorowany polietylen np. Ongro (Borsodchem), modyfikatory płynięcia np. Paraloid K-125 ER (Dow Chemical Company), smary zewnętrzne i wewnętrzne np. Realube RL70 (Reagens Deutschland GmbH), porofory np. Hydrocerol CF 40E (Clariant).

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

Sposób wytwarzania kompozytów poli(chlorku winylu) odpornych na działanie mikroorganizmów o składzie określonym 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, do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadza się mączkę drzewną utrzymując temperaturę mieszania 118–122°C i miesza się do uzyskania pełnej homogenizacji, po czym otrzymaną mieszaninę schładza się do temperatury 40°C lub niższej i następnie poddaje żelowaniu w temperaturze 170–185°C.

Homogeniczne wymieszanie składników mieszanki PVC w postaci dry blendu z mączką drzewną i nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra można przeprowadzać w typowym mieszalniku szybkoobrotowym a schłodzenie otrzymanej mieszanki przeprowadza się w mieszalniku wolnoobrotowym. Homogeniczne wymieszanie składników mieszanki PVC z mączką drzewną i nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra można także przeprowadzać w mieszalniku szybkoobrotowym wyposażonym w płaszcz wodny i regulację obrotów mieszadła, przez co chłodzenie mieszanki następuje w jednym etapie.

Proces żelowania w temperaturze 170–185°C przebiega w wyciśnarce jedno- lub dwuślimakowej lub gniotowniku. Szybkość obrotowa ślimaków lub rotorów 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) napełnione mączką drzewną i z udziałem nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra są nowymi materiałami polimerowymi charakteryzującymi się homogenicznym zdyspergowaniem napełniaczy w osnowie polimerowej. Kompozyty te są odporne 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*), a także wykazują dobre właściwości przetwórcze i użytkowe tj. charakteryzują się dużą wytrzymałością, sztywnością, udarnością i odpornością cieplną.

Z kompozytów na osnowie poli(chlorku winylu) według wynalazku, zawierających napełniacz drzewny i nanokrzemionkę z immobilizowanymi nanocząstkami srebra, można otrzymać metodą wytłaczania, wtryskiwania lub prasowania elementy konstrukcyjne lub elementy wyposażenia wnętrz, które ze względu na właściwości biobójcze znajdują zastosowanie w miejscach użyteczności publicznej zwłaszcza w szpitalach, przychodniach zdrowia, laboratoriach mikrobiologicznych, basenach, placówkach żywienia zbiorowego itp.

Drewnopochodne kompozyty o składzie według wynalazku i sposób ich wytwarzania przedstawiono w przykładach, z których pierwsze trzy są przykładami porównawczymi.

P r z y k ł a d 1 (porównawczy)

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2000 g PVC Neralit S-58 (Spolana), 60 g stabilizatora termicznego Ca/Zn Stabilox G-AV/2051 (Reagens GmbH), 20 g akrylowego modyfikatora udarność ACM-24 MAJUMI Sp. z o.o.), 20 g akrylowego modyfikatora płynięcia Paraloid K-125 ER (Dow Chemical Company), 6 g smaru zewnętrzno-wewnętrzny Realube RL70 (Reagens GmbH), 2 g środka spieniającego Hydrocerol CF 40E (Clariant). W dalszych przykładach mieszankę o podanym wyżej składzie określono jako „mieszanka PVC”.

Wymienione wyżej składniki mieszano przez 20 minut przy szybkości obrotowej mieszadła 1800 min⁻¹ do uzyskania temperatury 120°C i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadzono 900 g mączki drzewnej o wymiarach cząstek 70–150 µm Lignocel C120 (J. Rettenmaier&Söhne GmbH + Co.KG) utrzymując temperaturę mieszania 120°C i mieszano do uzyskania pełnej homogenizacji (co najmniej 10 minut). Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury 40°C, przy szybkości obrotowej mieszadła 40 min⁻¹, a następnie ładowano do komory plastografometru Brabendera o objętości 50 cm³ i ugniatano w temperaturze 185°C (szybkość obrotowa głównego rotora wynosiła 30 min⁻¹, a masa wsadu 40 g). Proces prowadzono w ciągu 15 minut.

Zżelowany w plastografometrze kompozyt po rozdrobnieniu do cząstek o wielkości od 3 do 5 mm za pomocą 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 6 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) oraz czas (t_x) oraz wyniki badań mechanicznych kompozytów PVC otrzymanych według przykładów 1–7.

Przykład 2 (porównawczy)

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe wprowadzono 2108 g mieszanki PVC o składzie jak w przykładzie 1, 900 g mączki drzewnej Lignocel C120 oraz 80 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 30 nm zawierającej 69288 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut przy 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 ładowano do komory plastografometru Brabendera o objętości 50 cm³ i ugniatano w temperaturze 185°C (szybkość obrotowa głównego rotora wynosiła 30 min⁻¹, a masa wsadu 40 g). Proces prowadzono w ciągu 15 minut.

Zżelowany w plastografometrze kompozyt po rozdrobnieniu do cząstek o wielkości od 3 do 5 mm za pomocą 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 6 MPa oraz czas prasowania 5 minut.

Przykład 3 (porównawczy)

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2108 g mieszanki PVC o składzie jak w przykładzie 1 oraz 20 g nanosrebra o wielkości cząstek 30 nm. Całość mieszano przez 20 minut przy szybkości obrotowej mieszadła 1800 min⁻¹ do uzyskania temperatury 120°C i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadzono 900 g mączki drzewnej Lignocel C120 utrzymując temperaturę mieszania 120°C i mieszano do uzyskania pełnej homogenizacji, co najmniej 10 minut. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury 40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min⁻¹, a następnie dozowano do wyciśniarki 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 45 min⁻¹. Wytłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono za pomocą granulatora nożowego.

Granulat prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm stosując temperaturę prasowania 175°C i ciśnienie 6 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 2108 g mieszanki PVC o składzie jak w przykładzie 1 oraz 20 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 30 nm zawierającej 69300 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Składniki mieszano przez 20 minut przy szybkości obrotowej mieszadła 1800 min⁻¹ do uzyskania temperatury 120°C i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadzono 900 g mączki drzewnej Lignocel C120 utrzymując temperaturę mieszania 120°C i mieszano do uzyskania pełnej homogenizacji. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury 40°C, stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min⁻¹, a następnie ładowano do komory plastografometru Brabendera o objętości 50 cm³ i ugniatano w temperaturze 185°C (szybkość obrotowa głównego rotora wynosiła 30 min⁻¹, a masa wsadu 40 g). Proces prowadzono w ciągu 15 minut.

Zżelowany w plastografometrze kompozyt po rozdrobnieniu do cząstek o wielkości od 3 do 5 mm za pomocą 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 6 MPa oraz czas prasowania 5 minut.

Przykład 5

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2108 g mieszanki PVC o składzie jak w przykładzie 1 oraz 80 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 30 nm zawierającej 69300 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut przy szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadzono 900 g mączki drzewnej Lignocel C120 utrzymując temperaturę mieszania 120°C i mieszano do uzyskania pełnej homogenizacji. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury 40°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 głównego rotora wynosiła 30 min^{-1} , a masa wsadu 40 g). Proces prowadzono w ciągu 15 minut.

Zżelowany w plastografometrze kompozyt po rozdrobnieniu do cząstek o wielkości od 3 do 5 mm za pomocą 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 6 MPa oraz czas prasowania 5 minut.

Przykład 6

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2108 g mieszanki PVC o składzie jak w przykładzie 1 oraz 80 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 50 nm zawierającej 55000 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut przy szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadzono 600 g mączki drzewnej Lignocel C120 utrzymując temperaturę mieszania 120°C i mieszano do uzyskania pełnej homogenizacji. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury 40°C , stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , następnie dozowano do wylączarki 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 45 min^{-1} . Wytłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono za pomocą granulatora nożowego.

Granulat prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm stosując temperaturę prasowania 175°C i ciśnienie 6 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 7

Do mieszalnika, wyposażonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadzono 2108 g mieszanki PVC o składzie jak w przykładzie 1 oraz 80 g nanokrzemionki o wielkości cząstek 30 nm zawierającej 69300 ppm immobilizowanych nanocząstek srebra. Całość mieszano przez 20 minut przy szybkości obrotowej mieszadła 1800 min^{-1} do uzyskania temperatury 120°C i do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadzono 600 g mączki drzewnej Lignocel C120 utrzymując temperaturę mieszania 120°C i mieszano do uzyskania pełnej homogenizacji, co najmniej 10 minut. Otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury 40°C , stosując szybkość obrotową mieszadła 40 min^{-1} , a następnie dozowano do wylączarki 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 45 min^{-1} . Wytłoczyny po ochłodzeniu rozdrobniono za pomocą granulatora nożowego.

Granulat prasowano na płytki o grubości 1 i 4 mm stosując temperaturę prasowania 175°C i ciśnienie 6 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.

T a b e l a 1. Właściwości przetwórcze i mechaniczne kompozytów według przykładów 1–7

Właściwość	Przykłady						
	1 porówn.	2 porówn.	3 porówn.	4	5	6	7
Moment obrotowy (M_x), Nm	45	36	-	36	33	-	-
Moment obrotowy (M_E), Nm	30	27	-	30	26	-	-
Czas żelowania (t_x), min	9	5	-	6	3,5	-	-
Wydajność, kg/h	-	-	6	-	-	6.5	10
Moduł sprężystości przy rozciąganiu ¹⁾ , MPa	3500	4300	3550	3750	5000	3830	3850
Wytrzymałość na rozciąganie ¹⁾ , MPa	44	59	43	47,5	68	39.5	40
Wydłużenie względne przy zerwaniu ¹⁾ , %	2	1,3	1,3	1,8	1,4	1,6	1,9
Udarność ²⁾ , kJ/m ²	6,2	4,3	4	6	5,8	6,3	8,0

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

²⁾ Udarność metodą Charpého wg PN-EN ISO 179-2

Wartość M_x świadczy o oporze ugniatania w pierwszym etapie przetwarzania PVC, co odzwierciedla również opory przyływu, które występują podczas wytłaczania w pierwszej strefie zasilania układu uplastyczniającego.

Wartość M_E związana jest pośrednio z lepkością mieszaniny PVC w stanie lepkopłynnym, co świadczy o jej właściwościach przetwórczych.

Wartość t_x jest czasem niezbędnym do osiągnięcia w danych warunkach odpowiedniego stopnia zżelowania mieszaniny PVC.

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że najlepszymi właściwościami przetwórczymi (najniższe wartości momentu obrotowego oraz najkrótszy czas żelowania) charakteryzuje się mieszanka otrzymana metodą dwuetapową (przykł. 5) zawierająca 80 g nanokrzemionki (4% mas. w przeliczeniu na PVC). Z danych charakteryzujących właściwości przetwórcze wynika, że dodatek nanokrzemionki z Ag do mieszanki PVC w ilości 20 g (1% mas.) a szczególnie 80 g (4% mas.) powoduje istotną poprawę właściwości przetwórczych tj. skrócenie czasu żelowania oraz obniżenie wartości momentu obrotowego (przykł. 2, 4, 5) w porównaniu do kompozytu bez nanonapełniacza (przykł. 1). Krótszy czas żelowania i niższy moment obrotowy oznacza w praktyce możliwość skrócenia czasu przebywania mieszanki w warunkach przetwórstwa (mniejsze obciążenie termiczne) oraz mniejsze obciążenie mechaniczne ślimaków urządzenia przetwórczego. Z danych zestawionych w tabeli 1 wynika ponadto, że przygotowanie mieszaniny PVC z mączką drzewną i nanokorzemionką metodą dwuetapową prowadzi do lepszego ujednorodnienia składników, co w konsekwencji skutkuje krótszym czasem żelowania i mniejszym momentem obrotowym M_x i M_E . Najlepszymi właściwościami mechanicznymi charakteryzują się kompozyty zawierające 80 g (4% mas.) nanokrzemionki ze srebrem otrzymane metodą mieszania dwuetapowego (przykł. 5). Należy zaznaczyć, że mieszaniny były w dalszym etapie przetwórstwa wytłaczane (przykł. 3, 6, 7) lub ugniatane (przykł. 2, 4, 5) w komorze Brabendera a następnie prasowane.

Kompozyty przetwarzane w ten sposób charakteryzują się wysokim modulem sprężystości, dużą wytrzymałością na rozciąganie i udarnością. Wydłużenie względne przy zerwaniu jest zbliżone i nie przekracza 2%.

Drewnopodobne kompozyty PVC według wynalazku wykazują odporność na działanie mikroorganizmów, polegającą na zmniejszeniu liczby zaadherowanych komórek bakterii *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella Typhimurium* oraz *Pseudomonas fluorescens* na powierzchni kompozytów. Oznaczony metodą bioluminescencyjną poziom ATP komórek bakterii na powierzchni nanokompozytów był niższy w stosunku do niemodyfikowanego kompozytu PVC (nie zawierającego nanokrzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami srebra), co wykazano dla bakterii *Escherichia coli* oraz *Pseudomonas fluorescens*.

Drewnopodobne kompozyty PVC według wynalazku wykazują również odporność na działanie grzybów pleśniowych np.: *Aspergillus Niger*, *Paecilomyces variotii*, *Chaetomium globosum* oraz *Penicillium funiculosum*.

Zastrzeżenia patentowe

1. Drewnopodobne kompozyty poli(chlorku winylu) odporne na działanie mikroorganizmów, zawierające mączkę drzewną z drzew iglastych lub liściastych w ilości 20–70% w stosunku do masy kompozytu oraz środki pomocnicze jak stabilizatory termiczne, modyfikatory udarności, modyfikatory pływnięcia, smary, środki spieniające, środki nukleizujące, **znamienne 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 co najmniej 20000 ppm.
2. Drewnopodobne kompozyty poli(chlorku winylu), według zastrz. 1, **znamienne tym**, że zawierają nanokrzemionkę sferyczną z immobilizowanymi nanocząstkami srebra w ilości 50000–70000 ppm.
3. Drewnopodobne kompozyty poli(chlorku winylu), według zastrz. 1, **znamienne tym**, że zawierają nanokrzemionkę sferyczną, z immobilizowanymi cząstkami nanosrebra, 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.
4. Sposób wytwarzania kompozytów poli(chlorku winylu) odpornych na działanie mikroorganizmów o składzie określonym w zastrz. od 1 do 3, **znamienny 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, do uzyskania homogenicznej mieszaniny, do której następnie wprowadza się mączkę drzewną utrzymując temperaturę mieszania 118–122°C i miesza się do uzyskania pełnej homogenizacji, po czym otrzymaną mieszaninę schładza się do temperatury 40°C lub niższej i następnie poddaje żelowaniu w temperaturze 170–185°C.