



(51) МПК  
*C08L 101/00* (2006.01)  
*C08L 83/04* (2006.01)  
*C08L 9/02* (2006.01)  
*C08K 13/04* (2006.01)  
*C01B 33/40* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010111005/05, 24.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 24.03.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.03.2010

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2011 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 20.01.2012 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2164813 C2, 10.04.2001. US 6096820 A, 01.08.2000. RU 2173265 C2, 10.09.2001. RU 2307846 C2, 10.10.2007. RU 2251562 C2, 10.05.2005. SU 709530 A, 15.01.1980.

Адрес для переписки:

124482, Москва, Зеленоград, Савелкинский пр-д, 4, оф.1314, ЗАО "Институт прикладной нанотехнологии", пат.пов. Т.Н. Молочниковой

(72) Автор(ы):

**Беклемышев Вячеслав Иванович (RU),  
 Махонин Игорь Иванович (RU),  
 Махонин Петр Иванович (RU),  
 Афанасьев Михаил Мефодьевич (RU),  
 МАУДЖЕРИ Умберто Орацио  
 Джузеппе (IT),  
 Солодовников Владимир  
 Александрович (RU),  
 Абрамян Ара Аршавирович (RU),  
 Мухамедиева Лана Низамовна (RU),  
 Григорьев Анатолий Иванович (RU),  
 Орлов Олег Игоревич (RU),  
 Пустовой Владимир Иванович (RU),  
 Марданов Роберт Ургенович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Закрытое акционерное общество "Институт прикладной нанотехнологии" (RU),  
 Фонд Сальваторе Мауджери Клиника Труда и Реабилитации (IT),  
 СИБ Лэборетрис Лимитед (MT)**

**(54) СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к процессам модификации полимеров и получения ингибитора деструкции полимеров. Способ модификации полимерных материалов заключается в смешивании жидких реактопластов или жидких пластизолей поливинилхлорида и ингибитора деструкции на основе нанодисперсии монтмориллонита, интеркалированного ионами металла, с размером частиц не более 150 нм, при содержании металла 1-5 мас.%. Процесс смешивания осуществляют с использованием ультразвука при мощности 30-75 Вт/см<sup>2</sup>, частоте 20-50 кГц, в течение 3-10 минут. Полученную композицию перед отверждением вакуумируют до полного удаления газообразных продуктов. Используют 0,5-5,0

мас.% ингибитора на массу полимерного материала. Предпочтительно, используют нанодисперсию монтмориллонита, интеркалированного ионами церия (Ce<sup>3+</sup>). Способ получения ингибитора деструкции заключается в том, что слоистый минерал на основе монтмориллонита (бентонит - Na<sup>+</sup> формы) обогащают ионами натрия (Na<sup>+</sup>) путем обработки и выдержке в 5-20% водном растворе натрия хлористого, с последующей промывкой деионизованной водой, с сушкой с получением полуфабриката. Полученный полуфабрикат подвергают интеркаливанию при использовании 0,3-20% водных растворов неорганических солей металлов магния, скандия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, серебра, олова, свинца, церия или их комбинаций. После обогащения и интеркалирования сушку осуществляют при

температуре не более 110°C. Технический результат - снижение деструкции в полимерных материалах при воздействии термических, окислительных факторов, а также улучшение

ингибирующих свойств ингибитора деструкции при одновременном снижении затрат на его получение. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 4 ил., 2 табл.

RU 2 4 4 0 3 9 2 C 2

RU 2 4 4 0 3 9 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08L 101/00* (2006.01)  
*C08L 83/04* (2006.01)  
*C08L 9/02* (2006.01)  
*C08K 13/04* (2006.01)  
*C01B 33/40* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010111005/05, 24.03.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**24.03.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **24.03.2010**

(43) Application published: **27.09.2011 Bull. 27**

(45) Date of publication: **20.01.2012 Bull. 2**

Mail address:

**124482, Moskva, Zelenograd, Savelkinskij pr-d, 4,  
of.1314, ZAO "Institut prikladnoj  
nanotekhnologii", pat.pov. T.N. Molochnikovoj**

(72) Inventor(s):

**Beklemyshev Vjacheslav Ivanovich (RU),  
Makhonin Igor' Ivanovich (RU),  
Makhonin Petr Ivanovich (RU),  
Afanas'ev Mikhail Mefod"evich (RU),  
MAUDZhERI Umberto Oratsio Dzhuzeppe (IT),  
Solodovnikov Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Abramjan Ara Arshavirovich (RU),  
Mukhamedieva Lana Nizamovna (RU),  
Grigor'ev Anatolij Ivanovich (RU),  
Orlov Oleg Igorevich (RU),  
Pustovoj Vladimir Ivanovich (RU),  
Mardanov Robert Urgenovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionerное obshchestvo "Institut  
prikladnoj nanotekhnologii" (RU),  
Fond Sal'vatore Maudzheri Klinika Truda i  
Reabilitatsii (IT),  
SIB Lehboretris Limited (MT)**

**(54) METHOD OF MODIFYING POLYMER MATERIALS AND METHOD OF PRODUCING POLYMER MATERIAL DECOMPOSITION INHIBITOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of modifying polymer materials involves mixing liquid thermosetting plastics or liquid plastisols of polyvinyl chloride and a decomposition inhibitor based on nanodispersion of montmorillonite, intercalated with metal ions with particle size not greater than 150 nm with metal content of 1-5 wt %. The mixing process is carried out using ultrasound with power of 30-75 W/cm<sup>2</sup> and frequency 20-50 kHz for 3-10 minutes. Before curing, the obtained composition is vacuum-treated until complete removal of gaseous products. 0.5-5.0 wt % of the inhibitor per weight of the polymer material is used. Preferably, a nanodispersion of montmorillonite intercalated with cerium (Ce<sup>3+</sup>) ions used. The method of producing the decomposition inhibitor involves enrichment of

montmorillonite-based layered material (bentonite - Na<sup>+</sup> form) with sodium ions (Na<sup>+</sup>) by treatment and holding in 5-20% aqueous sodium chloride solution, washing with deionised water and drying the obtained half-finished product. The obtained half-finished product undergoes intercalation using 0.3-20% aqueous solutions of inorganic salts of magnesium, scandium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, silver, tin, lead, cerium or combinations thereof. After enrichment and intercalation, drying is carried out at temperature not higher than 110°C.

EFFECT: reduced decomposition in polymer materials under thermal, oxidative factors, improved inhibiting properties of the decomposition inhibitor while simultaneously reducing production cost thereof.

9 cl, 4 dwg, 2 tbl

Область техники.

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к процессам модификации полимерных материалов и получения ингибитора деструкции для них.

5 При хранении и переработке полимерных материалов, а также при эксплуатации изделий из них полимерные материалы подвергаются воздействию различных факторов - температуры, света, проникающей радиации, агрессивных химических агентов, механических нагрузок, развивающих в них необратимые химические реакции. Происходит деструкция полимерных материалов, при которой имеет место  
10 разрыв связей в основной цепи макромолекул или структурирование макромолекул при сшивании цепей, сопровождающихся газовой выделением летучих токсичных органических соединений.

Предшествующий уровень техники.

15 Для снижения деструкции полимерных материалов в них вводят (в процессе полимеризации высокомолекулярных соединений, во время экструзии или формования изделий) различные ингибиторы, в частности антиоксиданты, антиозонанты, светостабилизаторы, защищающие полимерные материалы от действия температуры и окисления.

20 В патенте RU №2251562, опубл. 2005 г. (публ. WO 00/42109, 20.07.2000), предлагается способ модификации, заключающийся во введении в полимерный материал ингибитора деструкции на основе антиоксидантов, абсорбера УФ-излучения, светостабилизатора, механизм действия которых основан на использовании принципа  
25 цепного ингибирования, при котором осуществляется дезактивация активных центров цепного процесса по обрыву цепей окисления макромолекул полимерных материалов.

Для осуществления этого механизма используют:

антиоксиданты или группу антиоксидантов, например, алкилированных монофенолов, алкилтиометилфенолов, гидрохинона и алкилированного гидрохинона,  
30 токоферола, гидроксильированных тиодифениловых эфиров, алкилиденбисфенолов, O-, N- и S-бензиловых соединений, гидроксильированные малонаты, ароматических гидроксильированных соединений, триазиновых соединений, бензилфосфонатов, ациламинофенолов, аминовых антиоксидантов и др.;

35 абсорберы УФ-излучения и светостабилизаторов, например, 2-(2'-гидроксифенил) бензотриазолы, 2-гидроксильбензофеноны, сложные эфиры замещенных и незамещенных бензойных кислот, акрилаты, стерически затрудненные амины.

В данном решении в процессе модификации полимерных материалов используют и другие добавки, например стеараты кальция, цинка, магния, добавки на основе  
40 наполнителей, например тальк, каолин, слюда или карбонат кальция, а также для улучшения диспергируемости выбранных ингибиторов, по крайней мере, один полимерный диспергирующий или сольватирующий агент, обладающий амфифильными свойствами, например полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиакрилат.

45 В техническом решении в качестве полимерных материалов используют, например, полистирол, полиэтилен, полипропилен или полимеры галогенсодержащих виниловых соединений, в том числе поливинилхлорид.

Однако применение антиоксидантов, абсорберов УФ-излучения, светостабилизаторов на основе органических соединений в составе полимерных  
50 материалов увеличивает производственные затраты и ограничивает область их использования для модификации полимерных материалов, предназначенных для изготовления изделий медицинского назначения и упаковок для пищевых продуктов.

Существует другой подход к решению проблемы предотвращения деструкции

полимерных материалов - принцип «нецепного ингибирования». В этом случае в полимерные материалы вводят ингибиторы, при взаимодействии которых с кислородом проходит реакция со скоростью, значительно превышающей скорость участия кислорода в других элементарных реакциях. Наличие таких ингибиторов уменьшает концентрацию кислорода в полимерном материале, что приводит к снижению окислительной деструкции. В качестве таких ингибиторов используют ультрадисперсные металлы или соли металлов.

Известно [Краткий энциклопедический словарь. "Энергетические конденсированные системы", М., "Янус-К", 1999, с.379], что порошкообразные металлы активно взаимодействуют с кислородом воздуха. Однако, начиная с некоторого критического размера частиц металла, создаются условия, при которых скорость выделения тепла за счет окисления металла начинает превышать скорость теплоотвода. Срыв теплового равновесия приводит к самовозгоранию порошка. При нормальных условиях в воздушной среде критические параметры самовозгорания, в первую очередь, будут определяться размером частиц. Например, критический размер частиц алюминия, при котором порошок становится пирофорным, составляет 0,7-0,85 мкм.

В способе модификации полимерного материала (см. патент RU №2307846, опубл. 2005 г. [WO 03/010226 (06.02.2003 г.)]) частицы металлов (размером около 25 мкм) добавлены в полимерный материал, например, во время полимеризации в расплавленной фазе, или после полимеризации в расплавленной фазе (последующая полимеризация), или перед гранулированием, или во время экструзии. В качестве кислородопоглощающих частиц металлов используют: кальций, магний, скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, серебро, олово, алюминий, сурьма, германий, свинец, кадмий, родий или их комбинации. По изобретению предлагается использовать, по меньшей мере, три типа металлических порошков: электролитического, губчатого и карбонильного и, предпочтительно, на основе железа.

Однако использование ингибитора деструкции на основе кислородопоглощающих частиц металла увеличивает расходы по их получению с учетом требований непирофорности.

Используемые по изобретению размеры частиц металла при модификации полимерных материалов могут привести к формованию изделий с шероховатыми поверхностями.

В изобретении по патенту RU №2173265, опубл. 2001 г. [WO 97/32722 (12.09.1997)] для модификации полимерных материалов используют ингибиторы деструкции на основе соли переходного металла: кобальт (II) олеат, кобальт (II) линолеат или кобальт (II) каприлат.

Однако в этом случае не исключается образование в модифицированных полимерных материалах токсичных газообразных (летучих) соединений (в том числе с неприятным запахом), что свидетельствует о процессе деструкции их. Эти недостатки свойственны и техническому решению по патенту RU №2307846, что ограничивает возможности применения известных технических решений по модификации полимерных материалов, используемых для изделий медицинского и пищевого назначения.

Известно техническое решение по модификации полимерных материалов с использованием ингибитора деструкции [см. патент US №6096820, опубл. 1999 г.], которое заключается в смешивании полимерного материала с ингибитором

деструкции на основе металлонасыщенного минерала. В качестве металлонасыщенного минерала в данном решении используют цеолит формулы:  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ , где Me - металл, в том числе Cu, Ba, Co, Ni, Fe.

Используемый цеолит имеет размер частиц от 0,01 мкм до 1 мкм. В качестве полимерных материалов используют, в том числе, галогенсодержащие, например поливинилхлорид.

Однако для этого технического решения характерна неэффективность ингибирующего воздействия на термоокислительные процессы в полимерных материалах. Объясняется это нестабильностью процесса выделения катионов металла из каркасной структуры цеолита.

Известно также техническое решение (см. патент RU №2164813, опубл. 2001 [WO 97/22522 (26.06.1997 г.)]), которое выбрано в качестве ближайшего аналога заявляемого изобретения в части, касающейся как способа модификации полимерных материалов, так и способа получения ингибитора деструкции для них.

Способ модификации полимерных материалов заключается в смешивании полимерного материала с ингибитором деструкции на основе порошка слоистого минерала, интеркалированного металлом, в последующем отверждении (вулканизации) полученной полимерной композиции при повышенной температуре.

Способ получения ингибитора деструкции заключается в интеркалировании ионами металла слоистого минерала при обработке его водным раствором неорганической соли металла, с последующей промывкой деионизованной водой, сушке, измельчении с получением порошкообразного продукта.

В данном изобретении при получении ингибитора деструкции в качестве минерала, предпочтительно, используют цеолит, который после интеркалирования водным раствором неорганической соли металла, осуществляют восстановление ионов металла до нуль-валентного состояния при гидрировании водородом под давлением примерно 0,7 МПа и температуре 300°C.

Однако, как уже отмечалось выше, использование цеолитов с целью ингибирования термоокислительных процессов в полимерных материалах неэффективно.

Предполагаемая по изобретению возможность использования ингибитора деструкции на основе слоистого минерала (глина), в процессе получения которого используют режим интеркалирования и обработки в потоке водорода при повышенной температуре и вакуумировании, не имеет обоснований.

Технологический режим обработки порошка слоистого силиката (глины) при водородном отжиге приведет как к восстановлению ионов металла до нуль-валентного состояния, так и к одновременному координированному взаимодействию их с кислородом алюмосиликатной матрицы. В результате уменьшаются акцепторные свойства металлов к кислороду. Высокотемпературный режим существенно уменьшит межплоскостное расстояние между слоями силиката, что приведет к снижению ингибирующего воздействия. Используемый процесс по получению ингибитора имеет высокую затратную часть.

Раскрытие изобретения.

Задача изобретения в части способа модификации полимерных материалов состояла в достижении технического результата по снижению деструкции в полимерных материалах при воздействии термических, окислительных факторов.

Задача изобретения в части способа получения ингибитора деструкции состояла в достижении технического результата по улучшению его ингибирующих свойств на термоокислительные процессы в полимерных материалах при одновременном

снижении затрат на его получение.

Для решения поставленной технической задачи предложен способ модификации полимерных материалов, заключающийся в смешивании полимерного материала с ингибитором деструкции на основе порошка слоистого минерала, интеркалированного металлом, в отверждении (вулканизации) полученной полимерной композиции при повышенной температуре, в котором согласно изобретению в качестве полимерного материала используют жидкие реактопласты или жидкие пластизолы поливинилхлорида, а в качестве ингибитора деструкции порошок монтмориллонита, интеркалированный ионами металла, с размером частиц не более 150 нм, при содержании металла 1-5 мас.%, процесс смешивания полимерного материала и ингибитора осуществляют с использованием ультразвука при мощности 20-75 Вт/см<sup>2</sup>, частотой 20-50 кГц, в течение 3-10 минут, а перед отверждением полимерной композиции ее вакуумируют до полного удаления газообразных продуктов, при смешивании используют 0,5-5,0 мас.% ингибитора деструкции на массу полимерного материала.

Согласно изобретению в качестве полимерного материала используют жидкий реактопласт на основе кремнийорганических полимеров или смесь их с вязкостью при 23°C от 1100 до 6000 мПа·с и плотностью от 0,72 г/см<sup>3</sup> до 0,98 г/см<sup>3</sup>.

Согласно изобретению отверждение полимерной композиции осуществляют при температуре 100-180°C.

Согласно изобретению вакуумирование осуществляют при давлении не более 0,7 МПа.

Согласно изобретению используют нанодисперсию монтмориллонита, интеркалированного ионами металла магния (Mg<sup>2+</sup>), скандия (Sc<sup>3+</sup>), хрома (Cr<sup>3+</sup>), марганца (Mn<sup>2+</sup>), железа (Fe<sup>2+</sup>), кобальта (Co<sup>2+</sup>), никеля (Ni<sup>2+</sup>), меди (Cu<sup>2+</sup>), цинка (Zn<sup>2+</sup>), серебра (Ag<sup>+</sup>), олова (Sn<sup>2+</sup>), свинца (Pb<sup>2+</sup>), церия (Ce<sup>3+</sup>) или их комбинаций.

Согласно изобретению, предпочтительно, используют нанодисперсию монтмориллонита, интеркалированного ионами церия (Ce<sup>3+</sup>).

Для решения поставленной технической задачи предложен способ получения ингибитора деструкции полимерных материалов, заключающийся в интеркаливании слоистого минерала ионами металла при обработке его водным раствором неорганической соли металла, в последующей промывке деионизованной водой, в сушке, измельчении с получением порошкообразного продукта, в котором, согласно изобретению, в качестве слоистого минерала используют монтмориллонит (бентонит-Na<sup>+</sup> формы), который перед интеркалированием обогащают ионами натрия (Na<sup>+</sup>) при обработке и выдержке в 5-20% водном растворе хлористого натрия, с последующей промывкой деионизованной водой, в сушке с получением полуфабриката, который подвергают интеркаляции при использовании 0,3-20% водных растворов неорганических солей металлов магния, скандия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, серебра, олова, свинца, церия, сушку после обогащения и интеркалирования осуществляют при температуре не более 110°C.

Согласно изобретению при интеркаливании, предпочтительно, используют 0,3-2,0% водный раствор азотнокислой соли церия Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Согласно изобретению при интеркаливании, предпочтительно, используют 10-15% водные растворы сульфатов или нитратов металлов, а именно: нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>), сульфат меди (CuSO<sub>4</sub>), сульфат железа (FeSO<sub>4</sub>), сульфат цинка (ZnSO<sub>4</sub>).

При реализации изобретения обеспечивается уменьшение деструкции в полимерных материалах, сопровождающееся существенным снижением газовой выделенности токсичных летучих органических соединений (ЛОС), что обеспечивается за счет:

5 физико-механических свойств ингибитора деструкции на основе монтмориллонита, как наиболее активного по катионообменным процессам минерала, способного к эксфолиации (расслоению) на слои нанометровой толщины в полимерном материале. Активируется выход в полимерный материал, находящихся в межслоевом объеме ионов металла, которые препятствуют образованию в полимерном материале

10 пероксидных радикалов;

ультразвукового процесса, обеспечивающего эффективное диспергирование нанодисперсии ингибитора в жидкий реактопласт или жидкие пластизолы поливинилхлорида;

15 включения в технологический процесс режима вакуумирования, при котором эффективно удаляются различные растворенные в жидких реактопластах или жидких пластизолах поливинилхлорида газообразные продукты, образующиеся в полимерной композиции при смешивании компонентов;

наноструктурирования используемого порошка ингибитора, что улучшает его

20 внедрение и распределение в жидком реактопласте или в жидких пластизолах поливинилхлорида; использования при интеркаляции монтмориллонита, относящегося к классу щелочных слоистых силикатов (бентонит- $\text{Na}^+$  формы) - наиболее активный по

25 использования двухэтапного процесса модификации монтмориллонита, что повышает эффективность его интеркалирования ионами металлов;

использования при интеркалировании неорганических солей металлов: Се, Fe, Со, наиболее эффективных по энергетическому потенциалу взаимодействия с кислородом;

30 использования для интеркалирования неорганических солей металлов: Ag, Cu, Zn, эффективных по энергетическому потенциалу взаимодействия с кислородом и обладающих антибактериальными и противогрибковыми свойствами, что приводит к расширению технологических возможностей использования модифицируемых полимерных материалов;

35 использования при модификации полимерных материалов синергетически совместимых нанодисперсных смесей ингибиторов, что расширяет технологические возможности использования модифицируемых полимерных материалов.

Используемые по изобретению полимерные материалы и ингибитор деструкции для

40 них, отвечают требованиям биосовместимости с тканями живого организма, что расширяет технологические возможности изобретения по получению полимерных материалов, предназначенных для изделий медицинского и бытового назначения. При анализе известного уровня техники не выявлено технических решений с

45 совокупностью признаков, соответствующих заявляемому техническому решению и обеспечивающих описанный выше результат.

Приведенный анализ известного уровня техники свидетельствует о соответствии заявляемого технического решения критериям «новизна», «изобретательский уровень».

50 Заявляемое техническое решение может быть промышленно реализовано при использовании известных технологических процессов, оборудования и материалов, предназначенных для изготовления полимерных материалов медицинского и бытового назначения.

Осуществление изобретения.



Сущность изобретения поясняется выбором сырьевых компонентов для реализации изобретения, примерами его осуществления, результатами испытаний, представленными на рисунках и таблицах.

5 На фиг.1а и 1б приведены хроматограммы ионного тока газообразных (летучих) органических соединений, выделяющихся из контрольных образцов (кривая 1а) и образцов полимерных материалов, модифицированных по изобретению на основе силикона (кривая 1б).

10 На фиг.2а и 2б приведены хроматограммы ионного тока летучих органических соединений, выделяющихся из контрольных образцов (кривая 2а) и модифицированного полимерного материала на основе пластизоля поливинилхлорида (кривая 2б).

15 В таблицах 1 и 2 показаны результаты испытаний по количественному обнаружению идентифицируемых летучих соединений (ЛОС), выделяющихся из контрольных и модифицированных образцов на основе силикона и пластизоля поливинилхлорида.

Изобретение осуществляют с использованием процессов получения ингибитора деструкции и модификации полимерных материалов с его использованием.

20 I). Ингибитор деструкции получают по следующему двухэтапному технологическому процессу:

монтмориллонит (бентонит  $\text{Na}^+$ -формы) - класс слоистых минералов, обладающий самой высокой среди этих минералов емкостью катионного обмена, на первом этапе обрабатывают водным раствором натрия хлористого ( $\text{NaCl}$ ). Для обработки 500 г бентонита  $\text{Na}^+$ -формы (Саригюхское месторождение) используют 5% водный раствор 25 указанной соли, выдерживают бентонит в данном растворе в течение 10-24 час.

После технологической выдержки бентонит многократно (не менее 3-х раз) декантировали при промывке деионизованной водой до рН 7, затем сушили. 30 Температура сушки до  $80^\circ\text{C}$ . Режим сушки наиболее эффективен по энергетическим затратам и сохранению физико-механических свойств полученного полуфабриката;

на втором этапе полученный полуфабрикат обрабатывали водным раствором неорганической соли металла. Для реализации изобретения использовали церий азотнокислый -  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При выборе указанной соли исходили из того, что 35 церий (металл переменной валентности) активно взаимодействует с кислородом с образованием диоксида церия ( $\text{CeO}_2$ ), являющегося антиоксидантом, которому свойственно инактивирующее и блокирующее воздействие на образование пероксидные, гидропероксидные радикалы, генерируемые при термоокислительных 40 процессах и УФ-излучении. Данный металл относится к биологически совместимым материалам и активно используется в медицине, например в стоматологии. Использование церия предполагает его синергетическую совместимость с другими металлами, в том числе с медью, никелем, железом, цирконием.

45 Для целей заявляемого изобретения возможность использования в качестве ингибитора смеси наночастиц монтмориллонита, интеркалированного ионами церия и другими металлами (например, медь, никель, железо, цирконий) - предпочтительна. В этом случае снижаются затраты на получение ингибитора.

50 Для целей заявляемого изобретения возможность использования в качестве ингибитора наночастиц монтмориллонита (бентонит -  $\text{Na}^+$  формы), интеркалированного другими металлами, или смеси частиц (при синергетически совместимых металлах) предпочтительно. Эффективны для этих целей такие металлы, как серебро, медь, цинк. Данные металлы широко используются в медицинской

практике. В этом случае для интеркалирования монтмориллонита (бентонит- $\text{Na}^+$  формы) используют водные растворы неорганических солей: нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), сульфат меди ( $\text{CuSO}_4$ ), сульфат цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ).

5 При реализации второго этапа использовали: 50 граммов церия азотнокислого  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в одном литре деионизованной воды. Раствор добавляли к активированному (обогащенному) ионами натрия монтмориллониту, объем суспензии доводили деионизованной водой до 10 литров. Суспензию перемешивали и выдерживали в течение не более 24 часов, затем фильтровали через бумажные  
10 фильтры, сушили при температуре не более  $110^\circ\text{C}$  (до полного высыхания), осуществляли измельчение интеркалированного минерала.

В результате двухэтапного процесса получен готовый продукт - порошок монтмориллонита, интеркалированный ионами церия ( $\text{Ce}^{3+}$ ). Выход продукта - 450 г.  
15 Исследования на электронном микроскопе показали размер частиц порошка монтмориллонита от 30 нм до 150 нм. Методом плазменного анализа (ICP) определяли содержание церия, которое составило 1,5%.

При осуществлении способа получения ингибитора также установлено, что:  
при двухэтапном процессе получения нанодисперсии монтмориллонита,  
20 интеркалированного ионами  $\text{Ag}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , предпочтительно, использование 15% водного раствора натрия хлористого и 10% водных растворов солей этих металлов. Содержание названных металлов в полученных нанодисперсиях порошков составило 3%, что оптимально по условиям использования полученных  
25 продуктов для модификации полимерных материалов по изобретению;

при модификации исходного сырьевого продукта путем обработки 50 г монтмориллонита 0,5% водным раствором церия азотнокислого  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получен порошок, содержание церия в котором не более 0,5%.

30 Полученные результаты свидетельствуют об эффективности и целесообразности использования двухэтапного технологического процесса для получения ингибитора.

Реализация изобретения в части, касающейся получения ингибитора деструкции на основе наночастиц порошка монтмориллонита, интеркалированного ионами металлов, по используемой последовательности технологических операций, заданному  
35 по изобретению режиму их осуществления и процентному содержанию по массе используемых компонентов оптимально. Любые изменения в части осуществления способа получения ингибитора деструкции приведут к ухудшению его физико-химических и физико-механических параметров или к удорожанию процесса его получения.

40 II). Модификацию полимерного материала осуществляют по следующему технологическому процессу:

используют жидкие реактопласты, предпочтительно, полимерные материалы на основе силиконов или жидкие пластизоли поливинилхлоридов;

45 ультразвуковой диспергатор Sonopuls HD-2070, фирма Bandelin, мощность - 35-75 Вт/см<sup>2</sup>, частота - 20-50 кГц;

установку вакуумирования.

Используемые для реализации изобретения жидкие реактопласты на основе силиконов относятся к кремнийорганическим полимерам, имеющих вязкость 1100-6000  
50 мПа·с и плотность - 0,72-0,98 г/см<sup>3</sup> при  $T=23-25^\circ\text{C}$ . В качестве кремнийорганических полимеров при реализации изобретения использовали силиконы марки RT GEL 4512,

RT GEL 4317, RTV 4408 «А» и RTV 4408 «В», производимые фирмой Bluestar Silicones

(FR). Данная продукция предназначена для изделий медицинского назначения, в частности, экзо- и ортопротезов, и для изделий бытового назначения.

Для осуществления модификации полимерных материалов использовали жидкие пластизолы поливинилхлоридов, в частности пластизол Д-17 И (производитель -  
5 ООО НПО «Карбохим», г.Дзержинск, РФ), плотность -  $1,35 \text{ г/см}^3$ , вязкость по вискозиметру ВЗ-8 не более 90 с. Продукция предназначена для изготовления различных товаров, в том числе, для детей.

Модификация полимерных материалов была осуществлена по следующим  
10 примерам.

Пример 1. В емкости смешивались два компонента «Silbione» RTV 4408 «А» и RTV 4408 «В» в соотношении 1:1, количество  $100,0 \pm 0,1 \text{ г}$ . В емкость был добавлен ингибитор деструкции на основе порошка монтмориллонита, интеркалированного ионами церия, в количестве 1,5% от массы силиконового материала. Процесс  
15 получения порошка бентонита, интеркалированного ионами церия, его технические характеристики описаны выше. Полученную композицию тщательно перемешивали и подвергали диспергированию с помощью ультразвукового диспергатора Sonopuls HD-2070 при мощности  $35 \text{ Вт/см}^2$ , частоте 20 кГц, в течение 5 минут. Затем емкость с  
20 приготовленной смесью вакуумировали при давлении не более 0,7 МПа до полного удаления газообразных продуктов. Полученная после вакуумирования полимерная масса вулканизировались (отверждалась) при  $156^\circ\text{C}$  в течение 20 минут. После охлаждения полученный полимерный композит был разрезан на образцы размером  
25  $4 \times 15 \text{ см}$ .

Пример 2 (контрольный). Процесс аналогичен примеру 1, без введения в композицию силиконовых продуктов ингибитора деструкции.

Пример 3. В емкости смешивались два компонента: пластизол поливинилхлорида Д-17И в количестве  $100,0 \pm 0,1 \text{ г}$  и порошок монтмориллонита, интеркалированный ионами церия, в количестве 1,5% от массы пластизоля. Процесс получения порошка  
30 ингибитора, его технические характеристики показаны выше. Полученную композицию тщательно перемешивали и подвергали диспергированию с помощью ультразвукового диспергатора Sonopuls HD-2070 при мощности  $35 \text{ Вт/см}^2$ , частоте 20 кГц, в течение 5 минут. Затем емкость с приготовленной композицией  
35 вакуумировалась при давлении не более 0,7 МПа до полного удаления газообразных продуктов. Полученная после вакуумирования полимерная масса вулканизировались (отверждалась) при  $170^\circ\text{C}$  в течение 15-20 минут. После охлаждения полученный полимерный композит был разрезан на образцы размером  $4 \times 15 \text{ см}$ .

40 Пример 4 (контрольный). Процесс аналогичен примеру 3, без введения в используемую композицию пластизоля поливинилхлорида ингибитора деструкции.

Реализация изобретения по получению полимерных материалов с используемыми для их модификации ингибитором деструкции, технологическим режимом и затратами  
45 на осуществление процесса оптимально по условиям уменьшения деструкции в полимерных материалах при воздействии на них температурных и окислительных факторов, сопровождающих выделением ЛОС. Любые изменения, касающиеся реализации изобретения, приведут к ухудшению процесса модификации полимерных материалов или к его удорожанию.

50 Полученные по примерам 1-4 образцы исследовались на предмет влияния ингибитора деструкции на выделение летучих органических соединений из полимерных композитов.

Выделение летучих органических соединений характеризует процесс деструкции

полимерных композитов (полимеров) при воздействии термических, окислительных, световых факторов.

Для исследования использовался метод термодесорбционной хроматомасс-спектрометрии. С использованием герметичных емкостей проведены санитарно-химические исследования состава и концентраций летучих органических соединений из образцов полимеров.

Анализ проб газа, взятых из герметичных емкостей, проводили методом хроматомасс-спектрометрии по методике ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 «Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД».

Пробы газов из герметичных емкостей с образцами отбирали на адсорбционные трубки «Gerstel» производства компании «Gerstel GmbH & Co KG» (Германия) со слоем сорбента Tenax TA. Сорбент имеет размер частиц от 0,18 до 0,25 мм и представляет собой пористый полимер на основе 2,6 дифениленоксида.

Пробы газа подвергали термической десорбции на термодесорбере Gerstel TDS при температуре 280°C с одновременным криогенным улавливанием летучих компонентов при -30°C и последующим хроматографическим разделением на капиллярной колонке HP-5MS с детектированием квадрупольным масс-анализатором ионов электронного удара (энергия ионизации 70 эВ) в диапазоне m/z 2-500.

Калибровку масс-спектрометра Agilent GC 5973 MSD компании «Agilent Technologies» (США) с интегрированными системами десорбции и напуска Gerstel TDS3 и CIS 4 проводили с использованием растворов целевых эталонных соединений производства «Sigma-Aldrich» (США, Швейцария). При отборе 0,5 литров пробы газа из герметичной емкости предел обнаружения идентифицируемых соединений составляет 5×(10-12) г/м<sup>3</sup>.

Санитарно-гигиеническая оценка произведена в соответствии с рекомендациями Международной организации по стандартизации и оценке безопасности применения неметаллических материалов в закрытых помещениях, в том числе герметически замкнутых.

Результаты исследований показаны на фиг.1а и 2а, фиг.1б и 2б, также в таблицах 1 и 2.

На фиг.1а и 2а - хроматограммы ионного тока летучих органических соединений из контрольных образцов (примеры 2 и 4).

На фиг.1б и 2б - хроматограммы ионного тока летучих органических соединений из образцов по изобретению, полученных при модификации полимеров ингибиторами на основе наночастиц монтмориллонита (бентонит Na<sup>+</sup>-формы), интеркалированных ионами церия (примеры 1 и 3).

В таблицах 1 и 2 показаны результаты испытаний по количественному обнаружению идентифицируемых летучих соединений (ЛОС).

Таким образом, при исследовании методом термодесорбционной хроматомасс-спектрометрии установлено, что использование для модификации полимерных материалов наноструктурированных ингибиторов деструкции по изобретению (монтмориллонит в цериевой, медной и др. формах) приводит к многократному (на 1-2 порядка величины) уменьшению выделений летучих органических соединений.

Приведенные результаты испытаний свидетельствуют о эффективности модификации полимерных материалов по изобретению на основе выбранного для его

реализации ингибитора деструкции по изобретению и технологических режимов для его осуществления.

Изобретение эффективно при выборе материалов для изготовления изделий медицинского и бытового назначения и для использования модифицированных по изобретению полимерных материалов, используемых для отделки закрытых помещений, особенно герметически замкнутых, с точки зрения качества атмосферы в них.

Способ модификации полимерных материалов и способ получения ингибитора деструкции полимерных материалов.

Результаты испытаний по количественному обнаружению летучих соединений (ЛОС) в исследуемых образцах на основе силикона				
Летучие органические соединения (ЛОС)	Контрольный образец (пример 2)		Модифицированный образец (пример 1)	
	Т <sub>хранения</sub> 28°С	Т <sub>хранения</sub> 50°С	Т <sub>хранения</sub> 28°С	Т <sub>хранения</sub> 50°С
	мкг/см <sup>2</sup>	мкг/см <sup>2</sup>	мкг/см <sup>2</sup>	мкг/см <sup>2</sup>
Циклические силоксаны	3,77	8,76	0,35	0,63
Триметилсилилуксусная кислота	2,38	5,76	0,14	0,21
Триметилсиланол	1,69	4,89	0,22	0,39
Триметилметоксисилан	0,81	1,96	0,04	0,17
Трихлордокозилсилан	0,68	3,55	0,03	0,34
Оксабициклогексанол	1,04	3,26	0,17	0,29

Результаты испытаний по количественному обнаружению летучих соединений (ЛОС) в исследуемых образцах на основе пластизоля поливинилхлорида				
Летучие органические соединения (ЛОС)	Контрольный образец (Пример 4)		Модифицированный образец (пример 3)	
	Т <sub>хранения</sub> 280°С	Т <sub>хранения</sub> 500°С	Т <sub>хранения</sub> 280°С	Т <sub>хранения</sub> 500°С
	мкг/см <sup>2</sup>	мкг/см <sup>2</sup>	мкг/см <sup>2</sup>	мкг/см <sup>2</sup>
Пропилтиосемикарбазид	0,19	1,42	0,03	0,04
Хлорнитродифенилсульфоны	0,13	1,55	0,03	0,04
Изовалериановая кислота	0,11	0,78	0,02	0,09
Пальмитиновая кислота	0,08	0,49	0,02	0,08

### Формула изобретения

1. Способ модификации полимерных материалов, заключающийся в смешивании полимерного материала с ингибитором деструкции на основе порошка слоистого минерала, интеркалированного металлом, в отверждении (вулканизации) полученной полимерной композиции при повышенной температуре, отличающийся тем, что в качестве полимерного материала используют жидкие реактопласты или жидкие пластизоли поливинилхлорида, а в качестве ингибитора деструкции порошок монтмориллонита, интеркалированный ионами металла, с размером частиц не более 150 нм, при содержании металла 1-5 мас.%, процесс смешивания полимерного материала и ингибитора осуществляют с использованием ультразвука при мощности 20-75 Вт/см<sup>2</sup>, частотой 20-50 кГц, в течение 3-10 мин, а перед отверждением полимерной композиции ее вакуумируют до полного удаления газообразных продуктов, при смешивании используют 0,5-5,0 мас.% ингибитора деструкции на массу полимерного материала.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве полимерного материала используют жидкий реактопласт на основе кремнийорганических полимеров или

смесь их с вязкостью при 23°C от 1100 до 6000 мПа·с и плотностью от 0,72 до 0,98 г/см<sup>3</sup>.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что отверждение полимерной композиции осуществляют при температуре 100-180°C.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что вакуумирование осуществляют при давлении не более 0,7 МПа.

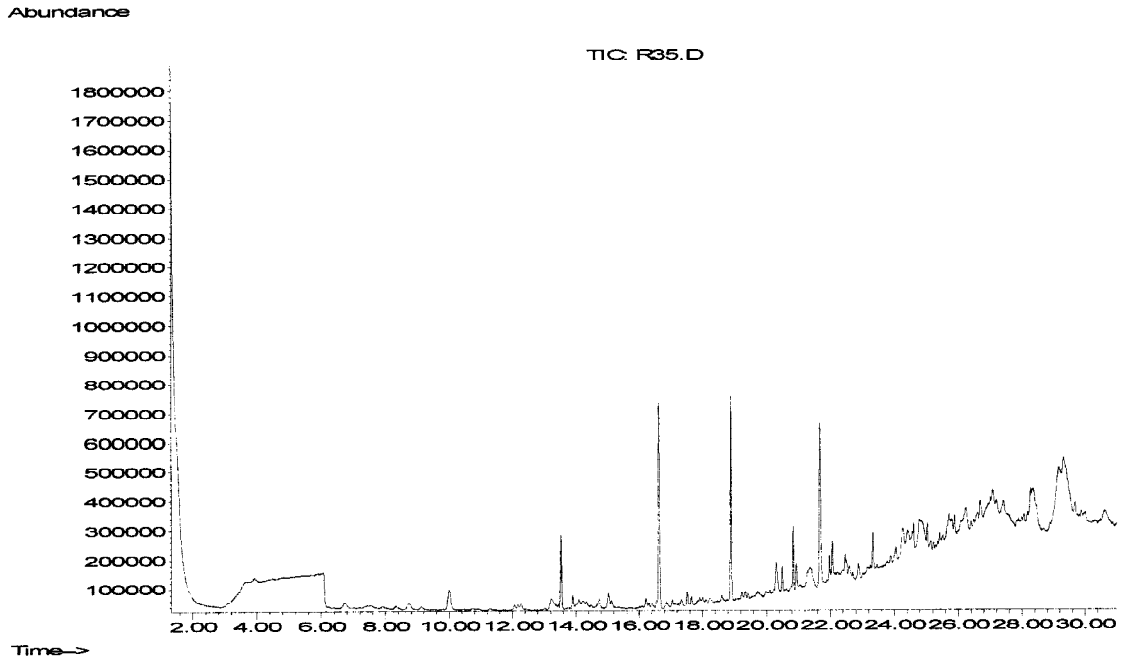
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют нанодисперсию монтмориллонита, интеркалированного ионами металла магния ( $Mg^{2+}$ ), скандия ( $Sc^{3+}$ ), хрома ( $Cr^{2+}$ ), марганца ( $Mn^{2+}$ ), железа ( $Fe^{2+}$ ), кобальта ( $Co^{2+}$ ), никеля ( $Ni^{2+}$ ), меди ( $Cu^{2+}$ ), цинка ( $Zn^{2+}$ ), серебра ( $Ag^+$ ), олова ( $Sn^{2+}$ ), свинца ( $Pb^{2+}$ ), церия ( $Ce^{3+}$ ) или их комбинаций.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что предпочтительно используют нанодисперсию монтмориллонита, интеркалированного ионами церия ( $Ce^{3+}$ ).

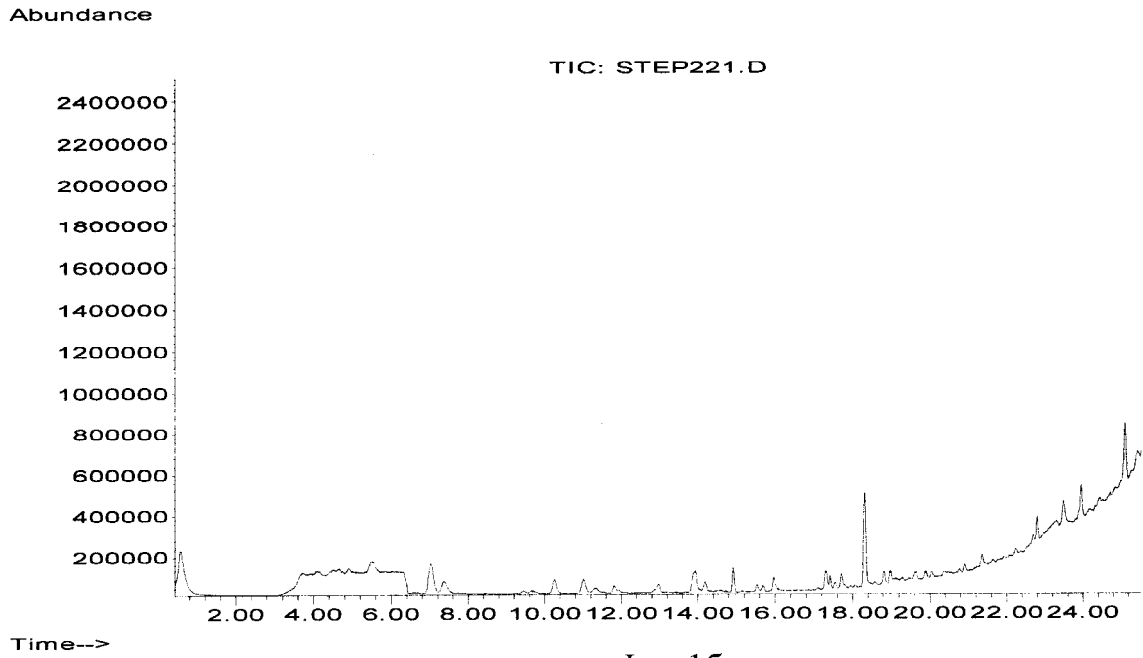
7. Способ получения ингибитора деструкции, заключающийся в интеркаливании слоистого минерала ионами металла при обработке его водным раствором неорганической соли металла, в последующей промывке деионизованной водой, в сушке, измельчении с получением порошкообразного продукта, отличающийся тем, что в качестве слоистого минерала используют монтмориллонит (бентонит- $Na^+$  формы), который перед интеркалированием обогащают ионами натрия ( $Na^{4+}$ ) при обработке и выдержке в 5-20%-ном водном растворе натрия хлористого, с последующей промывкой деионизованной водой, в сушке с получением полуфабриката, который подвергают интеркаляции при использовании 0,3-20%-ных водных растворов неорганических солей металлов магния, скандия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, серебра, олова, свинца, церия, при этом сушку после обогащения и интеркалирования осуществляют при температуре не более 110°C.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что при интеркаливании предпочтительно используют 0,3-2,0%-ный водный раствор азотнокислой соли церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

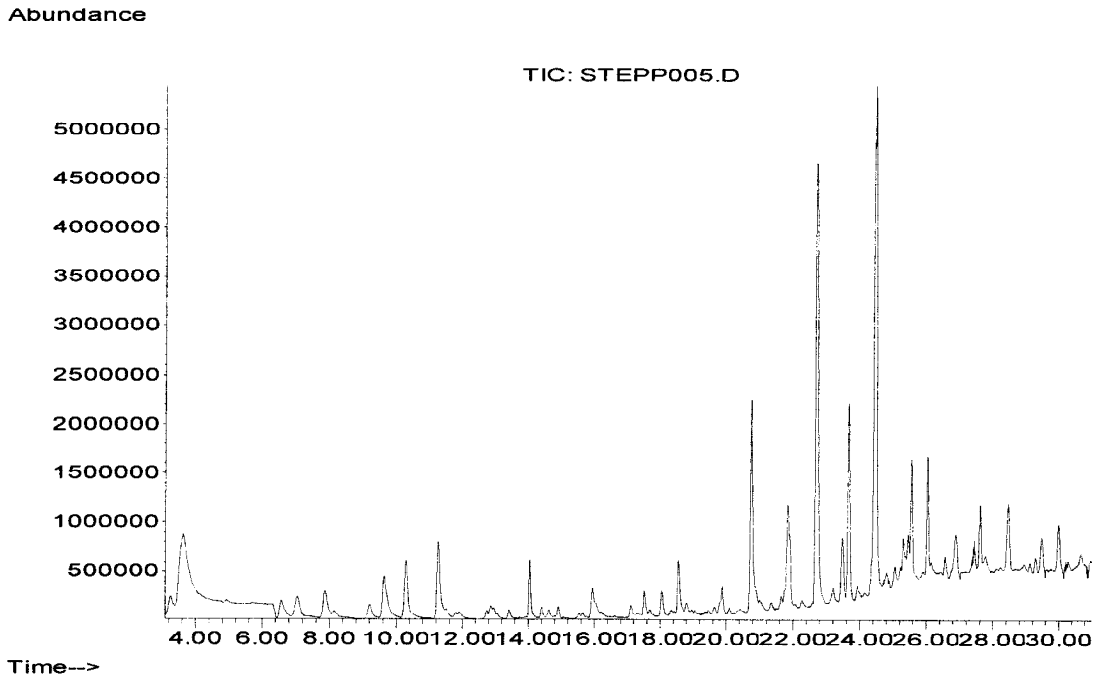
9. Способ по п.7, отличающийся тем, что при интеркаливании предпочтительно используют 10-15%-ные водные растворы сульфатов или нитратов металлов, а именно: нитрат серебра ( $AgNO_3$ ), сульфат меди ( $CuSO_4$ ), сульфат железа ( $FeSO_4$ ), сульфат цинка ( $ZnSO_4$ ).



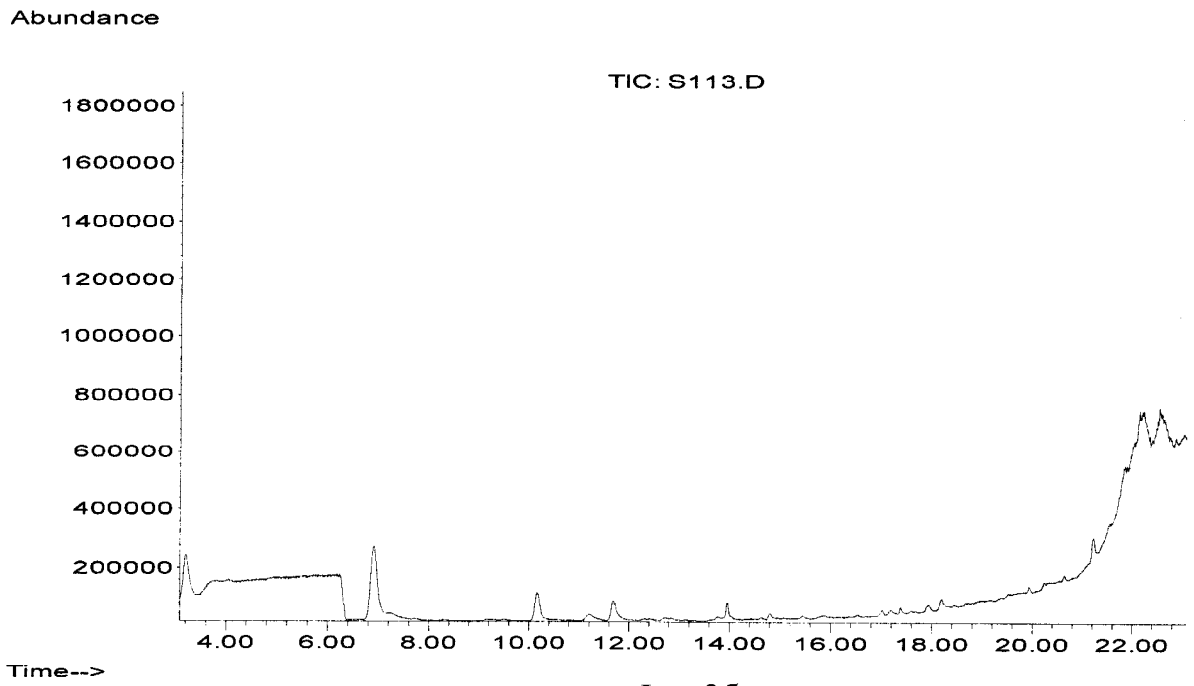
Фиг.1а



Фиг.1б



Фиг.2а



Фиг.2б