



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 35111
(51) C08G 63/06 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2020/0023.1

(22) 16.01.2020

(45) 16.07.2021, бюл. №28

(76) Хрусталеv Дмитрий Петрович; Едрисов Азамат Тиржанович

(56) RU 2327709 C2, 27.06.2008

RU 2480495 C2, 27.04.2013

RU 2234419 C2, 20.08.2004

WO 2006/074809 A2, 2006.07.2006

(54) **ПОЛИМЕРНЫЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ**

(57) Изобретение относится к области создания нового биоразлагаемого слоистого композитного материала на основе биоразлагаемой полимерной матрицы и наполнителя на основе биоразлагаемой ткани, трикотажа и волокон из природного биоразлагаемого материала (хлопок, лен, конопля, шерсть, шелк, целлюлоза).

Полученный нами слоистый биоразлагаемый композитный материал был изготовлен на основе тканей, трикотажа и индивидуальных волокон природного происхождения (хлопок, лен, конопля, шерсть, шелк, целлюлоза), а также полимолочной кислоты и сополимеров полимолочной кислоты с другими гидроксикарбоновыми кислотами. Полученные слоистые биоразлагаемые композитные обладают повышенными механическими свойствами в сравнении с индивидуальными полимерами на основе полимолочной кислоты и её

сополимеров с другими гидроксикарбоновыми кислотами. Физико-механические свойства варьируют в зависимости от числа слоев, материала матрицы и наполнителя; кроме этого они обладают свойством биоразлагаемости. Полученные композитные материалы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к биоразлагаемым материалам. Полученный материал может быть утилизирован до продуктов естественных для окружающей среды, как в природных условиях, что является, в настоящее время, чрезвычайно важным требованием как к индивидуальным пластмассам, так и материалам на их основе; также композит может быть переработан в условиях химического либо биотехнологического производства в полезные продукты.

Разработанный нами слоистый биоразлагаемый композит превосходит по прочности как индивидуальную полимолочную кислоту, так и так и сополимеры полимолочной кислоты с другими гидроксикарбоновыми кислотами. Некоторыми из многочисленных областей применения разработанного нами материала может быть его использование в качестве биоразлагаемого упаковочного материала повышенной прочности, в изготовлении корпусов пластиковых изделий; в медицине для изготовления экзо- и эндопротезов; в радиоэлектронной промышленности для изготовления печатных плат, изоляторов, корпусов.

(19) KZ (13) B (11) 35111

Изобретение относится к области создания нового биоразлагаемого слоистого композитного материала на основе биоразлагаемой полимерной матрицы и наполнителя на основе биоразлагаемой ткани и/или трикотажа из природного биоразлагаемого материала (хлопок, лен, конопля, шерсть, шелк, целлюлоза).

Полученный нами слоистый биоразлагаемый композитный материал был изготовлен на основе тканей, трикотажа и индивидуальных волокон природного происхождения (хлопок, лен, конопля, шерсть, шелк, целлюлоза), а также полимолочной кислоты и сополимеров полимолочной кислоты с другими гидроксикарбоновыми кислотами. Полученные слоистые биоразлагаемые композитные обладают повышенными механическими свойствами, которые могут варьироваться в зависимости от числа слоев, материала матрицы и наполнителя; кроме этого они обладают свойством биоразлагаемости. Полученные композитные материалы полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к биоразлагаемым материалам. Полученный материал может быть утилизирован до химических веществ естественных для окружающей среды, как в природных условиях, что является, в настоящее время, чрезвычайно важным требованием, как к индивидуальным пластмассам, так и материалам на их основе; также композит может быть переработан в условиях химического либо биотехнологического производства в полезные продукты (Wu C.-S. Preparation, characterization, and biodegradability of renewable resource-based composites from recycled polylactide bioplastic and sisal fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 123, pp 347-355, 2012; Adhikari D. et al. Degradation of Bioplastics in Soil and Their Degradation Effects on Environmental Microorganisms. *J. Agric. Chem. Environ.* 05, pp 23-34, 2016).

Разработанный нами слоистый биоразлагаемый композит превосходит по прочности как индивидуальную полимолочную кислоту, так и так и сополимеры полимолочной кислоты с другими гидроксикарбоновыми кислотами и может быть использован в качестве биоразлагаемого упаковочного материала повышенной прочности, в изготовлении корпусов пластиковых изделий; в медицине для изготовления экзо- и эндопротезов; в радиоэлектронной промышленности для изготовления печатных плат, изоляторов, корпусов для радиоэлектронных устройств. Также мы предполагаем, что разработанный нами материал может найти применение и в иных, не перечисленных нами областях.

Большинство из синтезированных из описанных в литературе пластмасс обладают удивительной устойчивостью к природным факторам и могут сохраняться в неизменном виде сотни лет. В настоящее время это свойство пластмасс считается более их недостатком, чем их достоинством - устойчивые к факторам внешней среды пластмассы стали причиной глобального загрязнения окружающей среды. И если термопластичные полимеры (полиэтилен, полистирол и т.д.) еще

можно переработать и использовать вторично, то термореактивные полимеры (резольные и эпоксидные смолы) вторичной переработке не подлежат. Также необходимо заметить, что подавляющее большинство как термопластичных, так и термореактивных пластмасс изготавливаются из не возобновляемого сырья (Garlotta D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment.* 9, pp 63-84, 2001; Castro-Aguirre E., Iñiguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R. Poly (lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 107, pp 333-366, 2016).

Перечисленные обстоятельства стали причиной активного научного и практического интереса к биодegradуемым полимерам, производимых из возобновляемого сырья биотехнологическими и химическими методами. Примерами таких материалов являются полимеры на основе полимолочной кислоты и сополимеры полимолочной кислоты с другими гидроксикарбоновыми кислотами (полигликолевой, поликапроновой и т.д.). Перечисленные материалы представляют собой термопластичные полимеры, с механическими свойствами близкими к полистиролу, но, в отличие от полистирола, разлагаемые до экологически дружественных веществ в природные условия. Также эти материалы могут быть переработаны химическими и биотехнологическими способами до полезных продуктов (Qi X., Ren Y., Wang X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. *International Biodeterioration & Biodegradation.* 117, pp 215-223, 2017; Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Rosa, M.D. Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 19, pp 634-643, 2008).

Биодegradуемые полимеры нашли широкое применение в изготовлении упаковочных материалов, корпусов различных изделий, но, кроме этого из них изготавливают биоразлагаемые изделия для имплантации в организм человека и животных (Rajendra P., Pawar S. Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid). *Recent Patents on Regenerative Medicine (Discontinued).* 4, pp 40-51, 2014).

Однако, как и все полимерные материалы, полимеры на основе полимолочной кислоты и её сополимеров с другими гидроксикислотами, уступают по своим механическим и эксплуатационным свойствам композиционным материалам на их основе.

Наибольшее применение слоистые композиционные материалы нашли в радиоэлектронной промышленности. Наибольшую популярность получили текстолиты. Текстолиты - это, как правило, ткань, пропитанная термореактивным полимером (эпоксидной смолой, фенолформальдегидной смолой). При этом получается материал, обладающий высокой прочностью и хорошими качествами для механической обработки: его можно пилить, сверлить, шлифовать (Veldhuijzen van Zanten J. F. J., Schuerink G. A., Tulleman H. J. et al. Method to

determine thermoelastic material properties of constituent and copper-patterned layers of multilayer printed circuit boards. J Mater Sci: Mater Electron. 29, pp 4900-4914, 2018).

Однако в литературе не приведены примеры слоистых композитных материалов на основе полимолочной кислоты или сополимеров полимолочной кислоты с другими гидроксикарбоновыми кислотами.

Задача изобретения - создание композиционного материала, обладающего более высокими эксплуатационными свойствами, чем исходные полимолочная кислота и сополимеры на основе полимолочной кислоты; создание полностью биodeградируемого материала.

Решение указанной задачи достигается термическим прессованием, с использованием обычного оборудования, биоразлагаемого полимера (полимолочной кислоты, сополимеров полимолочной кислоты с гидроксикарбоновыми кислотами) и биоразлагаемой ткани натурального происхождения (хлопок, лен, конопля, шерсть, шелк, целлюлоза). Получены материалы, содержащие от 1 до 102 слоев ткани. Одним из крайних слоев всегда являлся пластик (матрица), другим крайним слоем мог быть пластик, а мог быть наполнитель. Внешне полученный материал представляет собой пластик. В поперечном разрезе, материал также представляет собой пластик, в котором, при использовании микроскопа, видны слои используемой ткани.

Необходимо отметить, что при термическом прессовании полигидроксикарбоновых кислот с тканями природного происхождения образуется прочный композитный материал в силу высокой адгезии и, возможно, когезии. Подавляющее большинство популярных не биоразлагаемых термопластичных полимеров, например, полистирол, в силу своего строения, композитов с перечисленными выше тканями природного происхождения не образует, они в ходе термического прессования не образуются, что авторы имели возможность наблюдать экспериментально.

Высокой работой адгезии и когезии ткани природного происхождения имеют по отношению к терморезистивным полимерам на основе резольных и эпоксидных смол, которые получают из не возобновляемого, высокотоксичного сырья, а именно фенолов, формальдегида, оксидов алканов и т.д.

Достижимый технический результат - разработанный нами композит на основе гидроксикарбоновых кислот и тканей, трикотажа, волокон природного происхождения обладает набором уникальных качеств: он устойчив; создан на основе термопластичного полимера и может быть повторно переработан физическими методами; обладает хорошими эксплуатационными качествами: прочностью, легкостью, низкой электропроводностью, хорошей адгезией как к гидрофильным, так и гидрофобным материалам; получается из возобновляемых природных

источников (кукуруза, сахарный тростник, водоросли и т.д.); может быть переработан до естественных для окружающей среды низкомолекулярных веществ в условиях химического или биохимического процесса, кроме того, биodeградирует, в природных условиях, до естественных для окружающей среды веществ.

Процесс изготовления биоразлагаемого слоистого композитного материала был осуществлен в обычных условиях на стандартном, промышленно-выпускаемом оборудовании. Установлено, что биоразлагаемый слоистый композитный материал может быть получен в диапазоне температур от 100°C до 180°C, в интервале давления от 50 до 5000 КПа во временном интервале от 1 до 300 секунд.

Общий способ получения биоразлагаемого слоистого композитного материала.

На нижнюю поверхность термопресса наносили лист полимерной матрицы (биodeградируемого полимера) необходимых размеров. После этого на поверхность полимерной матрицы наносили наполнитель. Сверху наполнитель накрывали вторым листом полимерной матрицы. После этого слои спрессовывали при давлении 50-5000 КПа и температуре 100-180°C в течение 1-300 секунд. Для получения более многослойного композита необходимо увеличить число слоев, сохранив их чередование.

В качестве биodeградируемого полимера были использованы: полимолочная кислота; сополимер полимолочной и полигликолевой кислоты; сополимер полимолочной и поликапроновой кислоты.

В качестве наполнителя были использованы в виде ткани: шелк, хлопок, лён, хэмп (конопля), шерсть;

в виде трикотажа: шелк, хлопок, лён, хэмп (конопля), шерсть;

в виде индивидуальных волокон были использованы волокна природного происхождения (шелк, шерсть, хлопок, лен, хэмп (конопля), целлюлоза. При следующем соотношении компонентов, масс. %:

Биоразлагаемый наполнитель на основе тканей, трикотажа и нитей из природных, биоразлагаемых материалов (шелк, шерсть, хлопок, лен, хэмп (конопля), целлюлоза) от 0,01% до 50,0%.

Полимерная биоразлагаемая матрица на основе полимолочной кислоты и/или ее сополимеров на основе гидроксикарбоновых кислот (полигликолевой, поликапроновой) - остальное.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Полимерный биоразлагаемый композитный материал, состоящий из прессованных слоев тканевого наполнителя и полимерной биоразлагаемой матрицы, *отличающийся* тем, что в качестве полимерной биоразлагаемой матрицы используют полимолочную кислоту и/или её биоразлагаемые сополимеры на основе гидроксикарбоновых кислот, таких как полигликолевой, поликапроновой, в качестве

тканевого наполнителя используют ткани, трикотаж и нити природного происхождения, таких как хлопок, лен, конопля, шелк, шерсть, целлюлоза, при следующем соотношении компонентов мас. %:

тканевый наполнитель	0,01 - 50,0
полимерная биоразлагаемая матрица	остальное.