

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041187**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.23

(51) Int. Cl. **C08L 9/00** (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
202190716

(22) Дата подачи заявки
2021.04.06

(54) БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ МАТЕРИАЛ

(31) **2020115703**(32) **2020.05.12**(33) **RU**(43) **2021.11.30**

(56) US-A1-2008153941
CN-A1-106832826
RU-U1-129699
RU-C1-2456693

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
"КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М.
БЕРБЕКОВА" (КБГУ) (RU)**

(72) Изобретатель:
**Хаширова Светлана Юрьевна,
Виндижева Амина Суадиновна,
Жанситов Азамат Асланович,
Бесланеева Зера Лионовна (RU)**

(74) Представитель:
Маржохова М.Х. (RU)

(57) Изобретение относится к области создания биоразлагаемых композиционных материалов, предназначенных для изготовления изоляционных оболочек металлических жил проводов, используемых в кабельной промышленности. Биоразлагаемый материал включает в себя смесь поливинилхлорида суспензионного, полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата, органоимодифицированную мочевиной глину, термопластичный крахмал, смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния, кальций-цинковый стабилизатор и тетрафторборат аммония. Техническим результатом изобретения является получение биоразлагаемого композиционного материала с соответствующими промышленному аналогу диэлектрическими, физико-механическими и огнестойкими характеристиками, подвергающегося разложению в почвенной среде и не разрушающегося в атмосфере воздуха.

041187
B1

041187
B1

Изобретение относится к области создания биоразлагаемых композиционных материалов, предназначенных для изготовления изоляционных оболочек металлических жил проводов, используемых в кабельной промышленности.

Увеличение объема отработанных кабелей и проводниковой продукции становится все большей проблемой во всем мире. Это связано с развитием электрической и электронной промышленности, а также энергетики. По данным мировых аналитиков в 2019 г. количество отработанных кабелей и проводниковой продукции соответствовало значению 450 млн т. Отработанная кабельная продукция с использованием различных технологий и оборудования перерабатывается в лом металлических проводов и полимерного материала. После переработки металл становится пригоден для вторичного использования, а полимерная оболочка, к сожалению, в своем большинстве подвергается складированию и захоронению, тем самым оказывая негативное влияние не только на живой организм, но и всей окружающей среде. Особым интересом в последнее время пользуются так называемые биоразлагаемые пластики и биоразлагаемые композиционные материалы, которые после истечения срока службы способны в почвенной среде распадаться на безопасные для окружающей среды компоненты. Согласно заключению отчета по биоразлагаемым материалам, выпущенного Институтом перспективных технологических исследований Европейской комиссии, доля разлагаемых материалов на мировом рынке составляет не более 3%. В основу таких материалов лежит биоразлагаемая полимолочная кислота (ПЛА), модифицированная различными модификаторами - антипирены, пластификаторы, стабилизаторы и т.д. Основными недостатками имеющихся биоразлагаемых полимерных материалов является высокая стоимость композиционных материалов и использование специального оборудования, предназначенного для их создания, что вызывает дополнительные финансовые затраты для производителей. В связи с этим в настоящее время является актуальным создание полимерного биоразлагаемого материала, обладающего рядом ценных свойств - диэлектрических, физико-механических, огнестойких и т.д., предназначенные для кабельной индустрии.

Из уровня техники известны полимерные композиционные материалы, предназначенные для изоляции металлических жил проводов и кабелей. Патент на изобретение US 8722775-B2 "Экологически чистый кабель" описывает биоразлагаемый полимерный материал, получаемый путем смешивания крахмала, гуминовой и/или фульвой кислот, белого минерального масла, полипропилена и блок-сополимер гидрированного стирола, изопрена/бутадиена. Полимерный материал получают путем предварительного смешения всех компонентов полимерной смеси с последующей их экструзией.

Патент на изобретение JP 2004-311063 описывает силовой кабель, включающий в себя оболочку на основе полимолочной кислоты. Однако, кроме оболочки, силовые кабели имеют и изоляционный слой, который, как следует из рассматриваемого изобретения, не является биоразлагаемым.

Наиболее близким аналогом, известным из уровня техники является патент на изобретение US 7884143B3 "Композиция на основе биополимера для силового и/или телекоммуникационного кабеля". Представленное изобретение относится к силовому и/или телекоммуникационному кабелю, включающему по меньшей мере один компонентный элемент, изготовленный из материала, экструдированного из экструдированной композиции, где указанная экструдированная композиция содержит биополимер, выбранный из полимеров эфира целлюлозы, полимеров крахмала, образующих комплекс с биоразлагаемым полиэфиром, полимеры полигидроксиалканата и/или полимеры полимолочной кислоты, содержащие смесь полимолочной кислоты и сложного полиэфира.

Основными недостатками представленных материалов являются их недостаточная изученность. Не представлены результаты исследований влияния процессов разложения при эксплуатации кабелей в атмосфере воздуха. В полной мере не изучены физико-механические характеристики создаваемых полимерных материалов.

Задачей настоящего изобретения является создание полимерного материала, предназначенного в качестве изоляционной оболочки электрических проводов с соответствующими требуемыми значениями физико-механических характеристик, диэлектрических свойств, горючести, подвергающийся биоразложению при воздействии почвенных микроорганизмов, таких как *Pseudomonas lemoigne*, *Comamonas* sp., *Acidovorax faecalis*, *Aspergillus fumigatus*, *Variovorax paradoxus* и т.д., и не разрушающийся при эксплуатации в атмосфере воздуха.

Задача решается путем получения полимерных гранул на основе веществ, в количествах мас.ч:

Смесь поливинилхлорида суспензионного, полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата	100,
Термопластичный крахмал	15-18,
Органомодифицированная мочевиной глина	2-3,
Смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния	12,
Кальций-цинковый стабилизатор	2-4,
Тетрафторборат аммония	2-4,

причем указанная матричная смесь, включающая в себя поливинилхлорид суспензионный, полимолочную кислоту и полигидроксibuтирата подвергается смешению в высокоомогенизирующем смесителе при 35°C, при соотношениях мас.ч. 100:15:35 соответственно. Смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния также подвергается смешению в высокоомогенизирующем смесителе при 35°C, при соотношениях мас.ч. 100:45:65 соответственно. Органомодифицированная глина представляет собой продукт модификации монтмориллонита катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины мочевиной, в количестве 5% от массы монтмориллонита. Термопластичный крахмал получают путем смешения крахмала с глицерином и водой, при соотношении масс.ч 100:50:35 соответственно.

Пример осуществления изобретения. В высокоомогенизирующий смеситель, нагретый до 18°C, загружают последовательно предусмотренных рецептурой (табл. 1) смесь поливинилхлорида суспензионного, полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата. При дальнейшем повышении температуры в данной установке до 35°C вводится термопластичный крахмал и органомодифицированная глина. Затем, после нагревания смесителя до 45°C вводятся смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния. Добавляется кальций - цинковый стабилизатор и тетрафторборат аммония. Полученная гомогенизированная смесь подвергается смешению в течение 3-5 мин. Затем смесь засыпают в экструдер и перерабатывают в зонах I-IV, при температурах 146, 149, 155 и 160°C соответственно. В табл. 1 представлены составы композиционных материалов по примерам 1-5.

Таблица 1

№	Наименование компонента	Общее количество, масс.ч	1	2	3	4	5
1	Смесь поливинилхлорида суспензионного, полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата	100	100	100	100	100	100
2	Термопластичный крахмал	15-18	15	17	18	16	18
3	Органомодифицированная мочевиной глина	2-3	2,5	2	3	2,8	2,4
4	Смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния	12	12	12	12	12	12
5	Кальций-цинковый стабилизатор	2-4	2	3	3,5	4	2,9
6	Тетрафторборат аммония	2-4	2	3	4	2	3

Из полученных после экструзии гранул прессуются образцы различных форм и размеров, подвергающиеся испытаниям, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

№	Наименование	Аналог г	1	2	3	4	5
1	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом* см, не менее	$5 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{10}$	$5,2 \cdot 10^{10}$	$4,8 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$5,5 \cdot 10^{10}$
2	Прочность при разрыве, МПа, не менее	11,7	11,0	11,4	10,7	10,7	10
3	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	300	298	290	300	285	280
4	Кислородный индекс, %	35	35	35	36	35	35

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах на термопластавтомате SZS-20 (Китай) с давлением на расплав до 120 МПа, при температуре материального цилиндра 230°C и температуре формы 180°C, в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 23°C и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Измерения объемного удельного сопротивления производилось с помощью электрометра Keithley 6517В совместно с испытательной камерой удельного сопротивления Keithley 8009. Как следует из табл. 2, характеристики создаваемого материала соответствуют значениям своего аналога.

В табл. 3 представлены значения биоразлагаемости композиционных материалов при различных условиях.

Таблица 3

Наименование и методы испытаний	1	2	3	4	5	Аналог
Прочность при разрыве после выдержки в естественных условиях в течении 4 месяцев, МПа	18	18,2	18,5	18	17,9	17,6
Относительное удлинение после выдержки в естественных условиях в течении 4 месяцев, %	220	221	210	219	220	200

Прочность при разрыве после выдержки в почве в течении 6 месяцев, МПа	11	10	10,3	10	10	17,6
Относительное удлинение после выдержки в почве в течении 6 месяцев, %	105	100	102	103	105	200
Прочность при разрыве после испытания на установке Q-SUN в течении 228 час., МПа	17	17	17,2	17,3	17	16
Относительное удлинение после испытания на установке Q-SUN в течении 228 час., %	200	201	200	205	204	195
Прочность при разрыве после выдержки без доступа воздуха при температуре 60°C в течение 45 суток, МПа	10	9	4	10	10	17,6
Относительное удлинение после выдержки без доступа воздуха при температуре 60°C в течение 45 суток, МПа	125	125	115	115	128	200

Для оценки воздействия естественных факторов (УФ излучение, влажность, смена температур в дневное и ночное время), образцы прошли испытания при экспозиции в естественных условиях (под открытым небом) в течение 4-х месяцев. Для оценки склонности полученных композиций к биоразложению под действием микроорганизмов почвы, образцы опытных образцов были помещены в почву, состоящую из гумуса и суглинка на глубину 20 см на срок 6-8 месяцев. Для оценки эффективности использования комплекса добавки термопластичный крахмал и органомодифицированная глина образцы выдерживали на установке везерометр Q-SUN. Спектр излучения ксеноновых ламп, установленных в везерометре с длиной волны 340 нм. Для оценки эффективности использования комплекса добавки термопластичный крахмал и органомодифицированная глина образцы выдерживали без доступа воздуха при температуре 60°C (имитация условий компостирования) в течение 45 суток.

Технический результат - получение биоразлагаемого композиционного материала с соответствующими промышленному аналогу, диэлектрическими, физико-механическими и огнестойкими характеристиками, подвергающиеся разложению в почвенной среде и не разрушающиеся в атмосфере воздуха.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Биоразлагаемый материал на основе термопластичного крахмала, отличающийся тем, что дополнительно содержит смесь поливинилхлорида суспензионного, полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата, органомодифицированную мочевиной глину, смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния, кальций-цинковый стабилизатор и тетрафторборат аммония, при следующем соотношении, мас.ч.:

смесь поливинилхлорида суспензионного, полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата - 100;
 термопластичный крахмал - 15-18;
 органомодифицированная мочевиной глина - 2-3;
 смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния - 12;
 кальций-цинковый стабилизатор - 2-4;
 тетрафторборат аммония - 2-4;

причем, указанная матричная смесь, включающая в себя поливинилхлорид суспензионный, полимолочную кислоту и полигидроксibuтирата, подвергается смешению в высокоомогенизирующем смесителе при 35°C при соотношениях мас.ч. 100:15:35 соответственно, смесь карбоната кальция, бората цинка, гидроксида магния также подвергается смешению в высокоомогенизирующем смесителе при 35°C, при соотношениях мас.ч. 100:45:65 соответственно, органомодифицированная глина представляет собой продукт модификации монтмориллонита катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины мочевиной, в количестве 5% от массы монтмориллонита, термопластичный крахмал получают путем смешения крахмала с глицерином и водой при соотношении мас.ч. 100:50:35 соответственно.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2