



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08B 15/10 (2018.05); C08F 2/46 (2018.05); C08F 251/02 (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2017146736, 28.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.12.2017

Дата регистрации:  
18.06.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2017

(45) Опубликовано: 18.06.2018 Бюл. № 17

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,  
отдел защиты интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Тиунов Иван Александрович (RU),  
Новиков Андрей Александрович (RU),  
Котелев Михаил Сергеевич (RU),  
Гущин Павел Александрович (RU),  
Иванов Евгений Владимирович (RU),  
Петрова Дарья Андреевна (RU),  
Горбачевский Максим Викторович (RU),  
Копицын Дмитрий Сергеевич (RU),  
Винокуров Владимир Арнольдович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Российский государственный  
университет нефти и газа (национальный  
исследовательский университет) имени И.М.  
Губкина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 106543368 A, 29.03.2017. CN  
102977272 A, 20.03.2013. US 2016333528 A1,  
17.11.2016. GB 1099239 A, 17.01.1968.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО-СШИТОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области радиационной модификации полимеров и может быть использовано при производстве нагревостойких нефтепогружных кабелей, труб, термоусаживающихся пленок и трубок, при изготовлении упаковочных материалов, при изготовлении синтетических и полусинтетических текстильных материалов, для изготовления полупроницаемых мембран для очистки веществ. Способ получения радиационно-сшитого полимерного материала путем растворения целлюлозосодержащего сырья в водном растворе щелочи, замораживания полученной однородной суспензии, последующего ее оттаивания, добавления к полученному раствору осадителя,

отделения образовавшегося продукта осаждения, диспергирования последнего в среде растворителя, смешения полученной целлюлозосодержащей суспензии с прививаемым веществом с получением продукта смешения, воздействия на него гамма-облучением при мощности поглощенной дозы не более 10 кГр/ч до достижения поглощенной дозы от 10 кГр до 1000 кГр и последующего выделения целевого продукта. К продукту смешения дополнительно может быть добавлен сшивающий агент. Технический результат заключается в получении композиционного материала с повышенной степенью прививки и, как следствие, лучшими эксплуатационными свойствами. 1 з.п. ф-лы, 7 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08B 15/10* (2006.01)  
*C08F 2/46* (2006.01)  
*C08F 251/02* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08B 15/10 (2018.05); C08F 2/46 (2018.05); C08F 251/02 (2018.05)*(21)(22) Application: **2017146736, 28.12.2017**(24) Effective date for property rights:  
**28.12.2017**Registration date:  
**18.06.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **28.12.2017**(45) Date of publication: **18.06.2018** Bull. № 17

Mail address:

119991, Moskva, Leninskij prosp., 65, korp. 1, RGU  
nefti i gaza (NIU) imeni I.M. Gubkina, otdel  
zashchity intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Tiunov Ivan Aleksandrovich (RU),  
Novikov Andrej Aleksandrovich (RU),  
Kotelev Mikhail Sergeevich (RU),  
Gushchin Pavel Aleksandrovich (RU),  
Ivanov Evgenij Vladimirovich (RU),  
Petrova Darya Andreevna (RU),  
Gorbachevskij Maksim Viktorovich (RU),  
Kopitsyn Dmitrij Sergeevich (RU),  
Vinokurov Vladimir Arnoldovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Rossijskij gosudarstvennyj  
universitet nefti i gaza (natsionalnyj  
issledovatel'skij universitet) imeni I.M. Gubkina"  
(RU)**

**(54) METHOD FOR OBTAINING RADIATION-CROSSLINKED POLYMER MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the field of radiation modification of polymers and can be used in the manufacture of heat-resistant oil-immersed cables, pipes, heat-shrink films and tubes, in the manufacture of packaging materials, in the manufacture of synthetic and semi-synthetic textile materials, for the manufacture of semipermeable membranes for the purification of substances. Process for producing a radiation-crosslinked polymeric material by dissolving the cellulose-containing raw material in an aqueous alkali solution, freezing the resulting homogeneous suspension, then thawing it, adding a precipitant to the

resulting solution, separating the precipitated product formed, dispersing the latter in a solvent medium, mixing the obtained cellulose-containing suspension with the grafted substance to obtain a mixing product, exposure to it by gamma irradiation at an absorbed dose rate of no more than 10 kGy/h until an absorbed dose of 10 kGy to 1,000 kGy is reached and the desired product is subsequently isolated. Crosslinking agent can additionally be added to the mixing product.

EFFECT: technical result consists in obtaining a composite material with an increased degree of grafting and, as a result, with better performance properties.

1 cl, 7 ex

Изобретение относится к способам получения полимерных материалов на основе целлюлозы путем прививки мономеров под действием ионизирующих излучений.

Полимерные материалы на основе целлюлозы широко используются во многих областях техники: при изготовлении упаковочных материалов, при изготовлении синтетических и полусинтетических текстильных материалов, для изготовления полупроницаемых мембран для очистки веществ.

При получении полимерных материалов целлюлоза может быть подвергнута химической модификации (путем введения ацетатных групп, алкилирования, окисления и т.д.) либо использована в исходном виде.

Применение целлюлозы для изготовления полимеров позволяет получать материалы, сочетающие свойства природных полимеров: высокую удельную поверхность, гидрофильные свойства, отсутствие температуры плавления, устойчивость к органическим растворителям, а также свойства синтетических полимеров: механическую прочность, пластичность, прозрачность.

Кроме того, полимерные материалы, содержащие целлюлозу, обладают свойством биоразлагаемости, поскольку при попадании в природную среду целлюлозные цепи подвергаются быстрому расщеплению под действием микроорганизмов, структура полимерного материала нарушается, увеличивается газопроницаемость и удельная поверхность, после чего материал достаточно быстро разлагается под действием естественных факторов.

Существуют следующие основные методы получения полимерных материалов на основе целлюлозы:

1) Модификация целлюлозы низкомолекулярными веществами по гидроксильным группам глюкопиранозного фрагмента, например путем введения ацетатных групп, нитрогрупп и т.д. Полученные данным способом полимеры обладают способностью растворяться в органических растворителях и образовывать прочные прозрачные пленки (целлулоид) или нити (ацетатное волокно), однако имеют повышенную горючесть и высокую гидрофобность.

2) Механическое смешение целлюлозы и синтетического полимера, что также может рассматриваться как использование целлюлозы в качестве наполнителя для синтетического полимера, например для карбамидных или мочевинокарбамидных смол и полиэтилена. Особенностью данных полимерных материалов является отсутствие ковалентных связей между наполнителем и полимерной основой, что является причиной низкой прочности получаемых изделий.

3) Химическая прививка, при которой происходит взаимодействие синтетического полимера и целлюлозы под действием химического инициатора с образованием ковалентных связей. Прививка может осуществляться как непосредственно в процессе полимеризации синтетического полимера в присутствии целлюлозы, так и путем воздействия на смесь синтетического полимера и целлюлозы в растворителе. Данным методом получают ряд привитых блок-сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом, поливинилиденхлоридом, полиметилметакрилатом, а также ряд ионообменных смол на основе целлюлозы, акриловой или метакриловой кислот.

4) Прививка под действием ионизирующего излучения. Данный способ по сравнению с предыдущим позволяет получать полимерные материалы с улучшенными свойствами, поскольку под действием ионизирующего излучения между целлюлозой и прививаемым полимером образуется большее количество ковалентных связей, кроме того не является необходимым добавление в среду каких-либо инициаторов или сшивающих агентов.

Задача получения композитных материалов на основе целлюлозы под действием

ионизирующего облучения осложняется тем, что целлюлоза, используемая в качестве сырья, находится в твердом кристаллическом состоянии, что осложняет доступ молекул синтетического полимера или мономера к молекулам целлюлозы.

Материалы, полученные первыми двумя способами, уступают по эксплуатационным свойствам традиционным синтетическим полимерам, однако могут обладать свойством биоразлагаемости за счет высокой биодоступности целлюлозы. Третий способ позволяет получать композиционные материалы с улучшенными свойствами, поскольку под действием ионизирующего излучения молекулы целлюлозы и синтетического полимера образуют привитой блок-сополимер с количеством ковалентных связей с целлюлозой, превосходящим аналогичное количество при использовании химической прививки.

Известен ряд способов получения полимерных материалов на основе целлюлозы.

В частности, в патенте GB 1099239 описан способ получения привитых блок-сополимеров целлюлозы и виниловых мономеров (стирола, винилацетата,

бутилакрилата) под действием пучка электронов или гамма-излучения изотопа  $^{60}\text{Co}$ .

Процесс проводят в водной эмульсии в присутствии оксида алюминия или в присутствии смеси оксида алюминия и оксида кремния.

Недостатком описанного способа является то, что для прививки используется целлюлоза с низкой удельной площадью поверхности, кроме того процесс проводится в эмульсии, что также осложняет доступ мономеров к макромолекулам целлюлозы, все это приводит к низкому выходу привитого блок-сополимера и, как, следствие к низким эксплуатационным свойствам получаемого материала.

В способе, описанном в заявке US 2016333528 A1, лигноцеллюлозные или целлюлозные материалы (ткань, бумага) подвергают воздействию ионизирующего излучения, в результате чего на поверхности материала увеличивается число карбоксильных групп. Полученный материал затем функционализируют путем прививки различных соединений, например красителей, к полученным карбоксильным группам.

Недостаток способа является необходимость использования источника ионизирующего излучения большой мощности, способного обеспечить скорость дозы от 0,15 до 1 МРад/с (от 1,5 до 10 кГр/с) и более. Кроме того, что источники излучения с такими характеристиками значительно дороже менее мощных аналогов, при обработке материалов в таком режиме происходит сильный разогрев материала или реакционной массы, что может вызывать протекание нежелательных химических реакций. Также в некоторых случаях существенным недостатком является необходимость проведения длительной предобработки лигноцеллюлозных или целлюлозных материалов для увеличения их удельной площади поверхности. Предобработка заключается в измельчении материала в шредере с различным расположением режущих ножей и размером выходных сит, обеспечивающих последовательное уменьшение размера частиц целлюлозного материала. В представленном в патенте примере обработку проводят в четыре стадии до достижения удельной площади поверхности материала  $1,6897 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Известен способ, описанный в патенте WO 2016102753 A1, в котором предлагается способ получения композиционного полимерного материала на основе микрокристаллической или микрофибриллярной целлюлозы, к которому добавляется мономер (акриламид), а затем инициатор реакции полимеризации.

Недостатком способа является использование целлюлозы с низкой площадью доступной поверхности, в результате чего снижается выход привитого полимера.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ, описанный в патенте CN 106543368, авторы которого предлагают получать привитой

блок-сополимер целлюлозы и N-винилпирролидона под действием ионизирующего излучения. Процесс проводится в несколько стадий: 1) добавление целлюлозы в деионизированную воду для набухания, 2) перемешивание с переменной частотой, 3) облучение, 4) выдержка при нагревании. Выход целевого продукта составляет от 127,5 до 128,2%.

Недостатком способа заключается в использовании целлюлозы с низкой площадью доступной поверхности, а также в том, что значительная часть макромолекул целлюлозы находится в кристаллическом состоянии, что препятствует набуханию в воде, и к ним затруднен доступ прививаемого агента. В результате этого снижается выход привитого блок-сополимера и увеличивается выход побочного продукта - гомополимера, что вызывает необходимость более тщательной очистки продукта от примеси гомополимера и, как следствие, способствует получению продукта низкого качества. Кроме того, известный способ ограничен прививкой N-винилпирролидона и не позволяет регулировать биоразлагаемость получаемого целевого продукта.

Таким образом, известный способ недостаточно эффективен.

Техническая проблема настоящего изобретения заключается в повышении эффективности способа получения радиационно-сшитого полимерного материала.

Указанная техническая проблема решается описываемым способом получения радиационно-сшитого полимерного материала путем растворения целлюлозосодержащего сырья в водном растворе щелочи, замораживания полученной однородной суспензии, последующего ее оттаивания, добавления к полученному раствору осадителя, отделения образовавшегося продукта осаждения, диспергирования последнего в среде растворителя, смешения полученной целлюлозосодержащей суспензии с прививаемым веществом с получением продукта смешения, воздействия на него гамма-облучением при мощности поглощенной дозы не более 10 кГр/ч до достижения поглощенной дозы от 10 кГр до 1000 кГр и последующего выделения целевого продукта.

Предпочтительно к продукту смешения дополнительно добавляют сшивающий агент.

Достижимый технический результат заключается в получении композиционного материала с повышенной степенью прививки и, как следствие, лучшими эксплуатационными свойствами. Полученные материалы превосходят по эксплуатационным показателям синтетические полимеры на основе модифицированной целлюлозы и материалы, полученные методами механического смешения и химической прививки, а также обладают свойством биоразлагаемости. Данный результат достигается за счет использования в качестве сырья для прививки целлюлозы в виде целлюлозосодержащей суспензии, в которой целлюлоза обладает повышенной удельной площадью поверхности и пониженной степенью кристалличности, что, в свою очередь, способствует повышению выхода привитого полимера.

Сущность способа заключается в следующем.

В качестве целлюлозосодержащего сырья могут использоваться: микрокристаллическая целлюлоза, хлопковая вата, бумага, древесные опилки, а также другое целлюлозосодержащее сырье. Предпочтительно в качестве сырья используют микрокристаллическую целлюлозу.

Проводят растворение целлюлозосодержащего сырья в водном растворе щелочи.

Исходное сырье диспергируют в водном растворе щелочи с последующим замораживанием. При оттаивании полученной смеси происходит образование визуального гомогенного раствора. Стадии замораживания и оттаивания возможно проводить неоднократно, если после однократного замораживания и оттаивания не образуется

визуально гомогенный раствор.

Предпочтительно в качестве щелочи используют гидроксиды металлов I и II групп элементов или гидроксид аммония. Наиболее предпочтительно в качестве щелочи используют гидроксид лития или гидроксид натрия. Концентрацию водного раствора щелочи выбирают, исходя из содержания целлюлозы в используемом сырье. В случае использования в качестве сырья микрокристаллической целлюлозы или другого сырья с высоким содержанием целлюлозы используют водный раствор гидроксида лития концентрацией от 6 до 7% мас., водный раствор гидроксида натрия концентрацией от 8 до 10% мас. или водный раствор гидроксида калия концентрацией от 11 до 14% мас. Наиболее предпочтительно используют водный раствор гидроксида натрия концентрацией 9% мас. или водный раствор гидроксида лития концентрацией 6% мас. Предпочтительно используют водный раствор щелочи из расчета от 1 до 100 г водного раствора щелочи на 1 г целлюлозосодержащего сырья.

Диспергирование сырья в водном растворе щелочи проводят при механическом перемешивании до достижения визуально однородной суспензии.

Замораживание полученной при диспергировании однородной суспензии целлюлозосодержащего сырья в водном растворе щелочи проводят при температуре от минус 70 до минус 10°C в зависимости от желаемой скорости проведения процесса и допустимых расходов энергии на замораживание образца. Предпочтительно проводят замораживание при температуре от минус 15 до минус 10°C в течение от 0 до 24 часов. Наиболее предпочтительно проводят замораживание при температуре минус 12°C, при этом замораживание прекращают сразу после полного отверждения смеси, которое определяют визуально при перемешивании смеси.

Оттаивание проводят при температуре выше минус 10°C. Предпочтительно проводят оттаивание при температуре от 0 до 30°C. Наиболее предпочтительно проводят оттаивание при комнатной температуре во избежание затрат энергии на нагрев образца.

К полученному в результате оттаивания гомогенному раствору, содержащему целлюлозу, добавляют осадитель, который понижает концентрацию щелочи в растворе. В качестве осадителя используют воду или раствор кислот. При этом добавляют воду таким образом, чтобы снизить концентрацию щелочи в растворе до значения не более 3% мас.

Раствор кислоты добавляют таким образом, чтобы изменить значение водородного показателя (pH) раствора до значения не более 7.

Предпочтительно используют в качестве осадителя воду или водный раствор минеральной кислоты, например соляной, серной или фосфорной.

При этом концентрацию кислоты выбирают таким образом, чтобы снижение водородного показателя (pH) раствора до значения не более 7 достигалось после добавления раствора кислоты к раствору в массовом соотношении от 1:1 до 3:1. Наиболее предпочтительно используют воду при ее добавлении к раствору в массовом соотношении от 5:1 до 10:1 или же соляную кислоту концентрацией от 1,0% мас. до 4,0% мас. Добавление осадителя к раствору проводят при перемешивании таким образом, чтобы минимизировать временные затраты, но в то же время избежать чрезмерно быстрого образования осадка целлюлозы с остаточным содержанием гидроксида или хлорида натрия. При чрезмерно быстром образовании осадка целлюлозы некоторое количество гидроксида или хлорида натрия (в зависимости от используемого осадителя) оказывается заключенным в порах целлюлозы или же между волокнами осажденной целлюлозы и не удаляется даже при многократном промывании осадка. Как правило, для предотвращения такого эффекта требуется некоторое количество раствора

осадителя возможно добавить к раствору целлюлозы за время от 1 минуты до 25 минут. Предпочтительно проводят осаждение в режиме добавления требуемого количества раствора осадителя за время от 1 минуты до 5 минут.

Предпочтительно продукт осаждения центрифугируют для разделения на сконцентрированный продукт осаждения и надосадочный водный раствор (супернатант). Центрифугирование проводят при ускорении от 10 до 50000 g, где g - ускорение свободного падения (около 9,8 м/с). Продукт осаждения с содержанием воды или же сконцентрированный в результате центрифугирования продукт осаждения отделяют от маточного раствора фильтрованием и промывают растворителем, например метанолом, этанолом, этиленгликолем, диметилсульфоксидом, N,N-диметилформамидом. Фильтрование продукта осаждения проводят любым известным способом с использованием фильтров, предотвращающих проскок частиц осадка, содержащего целлюлозу. Как правило, эффективным способом является фильтрование на бумажном или пористом стеклянном фильтре с использованием разреза с обратной стороны фильтра (так называемое «фильтрование под вакуумом»). Тип растворителя для промывания продукта осаждения подбирают таким образом, чтобы он, с одной стороны, обеспечивал растворение прививаемого вещества - мономера или полимера, с другой - процесс набухания целлюлозы. При этом фильтрование и промывание продукта осаждения ведут таким образом, чтобы избежать высыхания продукта осаждения на фильтре. После промывания продукт осаждения диспергируют в среде указанного растворителя. Соотношение продукта осаждения и указанного растворителя выбирают из расчета от 1 до 100 г растворителя на 1 г исходного целлюлозосодержащего сырья. Полученную целлюлозосодержащую суспензию (как правило, взвесь целлюлозы в растворителе) смешивают с прививаемым веществом в виде индивидуального вещества или же в виде раствора в вышеуказанном растворителе или в другом растворителе, смешивающемся с вышеуказанным растворителем. Прививаемое вещество представляет собой полимер или низкомолекулярное вещество, способное образовывать полимер в результате протекания реакций полимеризации или поликонденсации, выбранное из ряда соединений, растворимых в используемом растворителе и содержащих как минимум одну функциональную группу из ряда гидроксильная, аминная, карбоксильная, амидная, эфирная, сложноэфирная, виниловая, акриловая. Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну гидроксильную группу, могут служить поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль. Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну аминную группу, могут служить полиамидоамин, полиуретан, полиаллиламин гидрохлорид. Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну карбоксильную группу, могут служить акриловая кислота, метакриловая кислота, поли(акриловая кислота), поли(метакриловая кислота). Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну амидную группу, могут служить акриламид, полиакриламид. Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну эфирную группу, могут служить полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, полиэфирсульфон. Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну сложноэфирную группу, могут служить метилакрилат, метилметакрилат, полиметилакрилат, полиметилметакрилат. Примерами прививаемых веществ, содержащих как минимум одну виниловую группу, могут служить стирол, N-винилпирролидон, акриловая кислота, метакриловая кислота метилметакрилат, винилацетат, акриламид, поли(N-винилпирролидон), поли(акриловая кислота), поли(метакриловая кислота), поливинилацетат, полиакриламид. Прививаемое вещество добавляют к продукту осаждения в таком соотношении, чтобы, с одной стороны,

повысить выход целевого продукта, и, с другой стороны, предотвратить чрезмерное повышение выхода побочных продуктов, главным образом гомополимера, образующегося при радиационной полимеризации или поликонденсации прививаемого вещества без участия целлюлозы. Предпочтительно добавляют прививаемое вещество из расчета от 1 до 100 г прививаемого вещества на 1 г исходного целлюлозосодержащего сырья.

Предпочтительно, к полученному продукту смешения, содержащему целлюлозу, растворитель (или смесь растворителей) и прививаемое вещество, добавляют сшивающий агент в виде индивидуального вещества или же в виде раствора в вышеуказанном растворителе или в другом растворителе, смешивающемся с вышеуказанным растворителем, содержащий более одной функциональной группы из ряда гидроксильная, аминная, карбоксильная, амидная, эфирная, сложноэфирная, виниловая, акриловая и который выбирают в зависимости от используемого растворителя и прививаемого вещества. Предпочтительно также выбирают такой сшивающий агент, который содержит такие же функциональные группы, как и прививаемое вещество. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной гидроксильной группы, могут служить этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, а также другие полиатомные спирты. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной аминной группы, могут служить этилендиамин, гексаметилендиамин, уротропин. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной карбоксильной группы, могут служить щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной амидной группы, могут служить бисакриламид, диамид янтарной кислоты. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной эфирной группы, могут служить триметилглицерин, диметоксиэтан, диметиловый эфир этиленгликоля, диоксан, диметоксибензол. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной сложноэфирной группы, могут служить диметилноксалат, диэтилоксалат, диметилсукцинат, диэтилсукцинат. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной виниловой группы, могут служить дивинил бензол, N,N-дивинилимидазол, N,N-дивинилпиперазин. Примерами сшивающих агентов, содержащих более одной акриловой группы, могут служить этиленгликольдиакрилат, пропиленгликольдиакрилат, гексаметилендиакрилат. Предпочтительно добавляют сшивающий агент из расчета от 0,01 до 1 г сшивающего агента на 1 г прививаемого вещества.

Затем проводят облучение продукта смешения гамма-облучением до достижения поглощенной дозы от 10 кГр до 1000 кГр. Предпочтительно проводят облучение до достижения поглощенной дозы от 50 кГр до 150 кГр. Выбор поглощенной дозы осуществляют, исходя из выбора прививаемого вещества. При этом в случае прививки полимера выбирают более высокие значения поглощенной дозы с целью повысить число реакционно-способных центров в молекуле полимера. При облучении смеси гамма-облучением выбирают мощность поглощенной дозы (то есть, скорость накопления поглощенной дозы в образце) таким образом, чтобы получить целевой продукт с возможно меньшими временными затратами, но в то же время избежать гель-эффекта, при котором вследствие чрезмерно высокой концентрации растущих полимерных цепей наблюдается локальное повышение вязкости полимеризующейся смеси, уширяется молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров и снижается выход целевого продукта (привитого блок-сополимера). Предпочтительно выбирают мощность поглощенной дозы от 0,1 кГр/ч до 10 кГр/ч.

Полученный в результате облучения целевой продукт (привитой блок-сополимер)

очищают от непрореагировавшего прививаемого вещества (мономера или полимера), а также от побочных продуктов, представляющих собой олигомеры, гомополимеры, низкомолекулярные продукты радиационной деструкции прививаемого вещества, сшивающего агента и целлюлозы. Очистку проводят экстракцией, после очистки

5 оценивают выход привитого полимера по массе остатка после экстракции прививаемых соединений и побочных продуктов. Экстракцию возможно проводить любым известным способом, например с использованием насадки Сокслета. Растворитель для проведения экстракции (экстрагент) подбирают таким образом, чтобы он растворял прививаемое

10 вещество и побочные продукты (олигомеры, гомополимер, продукты радиационной деструкции), но не растворял целевой продукт - привитой блок-сополимер целлюлозы и прививаемого вещества.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие описываемый способ, но не ограничивающие его.

Пример 1 (характеризует уровень техники).

15 Целлюлозосодержащее сырье - микрокристаллическую целлюлозу - смешивают с 50% об. раствором стирола в метаноле из расчета 1 г целлюлозы на 50 мл раствора. Полученную смесь затем помещают в стеклянные ампулы и подвергают воздействию гамма-излучения до поглощенной дозы 150 кГр при мощности дозы 1 кГр/ч, в результате

20 чего образуется радиационно-сшитый композиционный материал. Полученный материал затем отмывают толуолом или хлорбензолом от остатков мономера и образовавшихся олигомеров на насадке Сокслета в течение 6 часов и затем оценивают выход привитого блок-сополимера. Выход в описанном примере составляет 117% мас.

Пример 2

25 Целлюлозосодержащее сырье - микрокристаллическую целлюлозу - в количестве 2 г смешивают со 100 мл 9% мас. раствора гидроксида натрия, перемешивают на магнитной мешалке до достижения однородной суспензии. Полученную суспензию охлаждают до минус 15°C и выдерживают при этой температуре в течение 12 часов, в результате чего получают полностью отвержденную замороженную смесь водяного

30 льда, целлюлозы и гидроксида натрия. Полученную смесь оставляют оттаивать при комнатной температуре. После полного оттаивания жидкость перемешивают на магнитной мешалке до получения однородного раствора. К полученному гомогенному раствору затем при перемешивании добавляют по каплям 225 мл 1 Н раствора соляной кислоты в течение 15 минут. В результате проведенного таким образом переосаждения получают суспензию целлюлозы в водно-солевом растворе, которую затем пятикратно

35 центрифугируют при 6000 g, каждый раз заменяя супернатант на дистиллированную воду.

Затем продукт осаждения фильтруют на воронке Бюхнера, промывая 100 мл метилового спирта. Промытый продукт осаждения диспергируют в 25 мл метилового спирта. Полученную целлюлозосодержащую суспензию смешивают с 75 мл раствора

40 стирола в метаноле (66,7% об.). Концентрацию раствора стирола в метаноле подбирают таким образом, чтобы концентрация стирола в растворе после смешения с целлюлозосодержащей суспензией и метанолом составляла 50% об. с учетом количества метанола, в котором диспергирована целлюлоза. Продукт смешения, представляющий собой смесь целлюлозы, метанола и стирола, помещают в стеклянную ампулу и

45 подвергают воздействию гамма-излучения до поглощенной дозы 150 кГр при мощности дозы 5 кГр/ч, в результате чего образуется радиационно-сшитый привитой сополимер.

Полученный сополимер затем отмывают толуолом или хлорбензолом от остатков мономера и образовавшегося гомополимера на насадке Сокслета в течение 6 часов и

затем оценивают выход привитого блок-сополимера (целевого продукта). Выход целевого продукта в описанном примере составил 132% мас.

#### Пример 3

Процесс осуществляют способом по Примеру 2 с той разницей, что в качестве целлюлозосодержащего сырья используют хлопковую вату, а в качестве щелочи гидроксид калия, замораживают и оттаивают полученную смесь последовательно три  
5 раза. Облучение ведут до значения поглощенной дозы 100 кГр при мощности дозы 2 кГр/ч. Выход привитого блок-сополимера составляет 135% мас.

#### Пример 4

Процесс проводят способом по Примеру 2 с той разницей, что в качестве целлюлозосодержащего сырья используют древесные опилки, в качестве щелочи - гидроксид лития. Продукт осаждения промывают этиленгликолем и диспергируют в этиленгликоле, а в качестве прививаемого вещества используют полиэфирсульфон, растворенный в диметилсульфоксиде. Для отмывки непрореагировавшего  
10 полиэфирсульфона используют хлорбензол. Облучение проводят до значения поглощенной дозы 90 кГр при мощности дозы 2 кГр/ч.

Выход привитого блок-сополимера составляет 150% мас.

#### Пример 5

Процесс проводят способом по примеру 4 с той разницей, что в качестве сырья используют бумагу. Продукт осаждения промывают этанолом и диспергируют в этаноле. Облучение ведут до значения поглощенной дозы 50 кГр.

Выход привитого блок-сополимера составляет 146% мас.

#### Пример 6

Процесс проводят способом по примеру 2 с той разницей, что после добавления к смеси продукта осаждения и метанола раствора стирола в метаноле дополнительно добавляют сшивающий агент - 10 мл раствора дивинилбензола в метаноле концентрацией 10% об. Продукт смешения подвергают воздействию гамма-излучения до поглощенной дозы 150 кГр при мощности дозы 5 кГр/ч. Полученный сополимер затем отмывают толуолом или хлорбензолом от остатков мономера и образовавшегося  
25 гомополимера на насадке Сокслета в течение 6 часов и затем оценивают выход привитого блок-сополимера (целевого продукта). Выход целевого продукта в описанном примере составил 162% мас.

#### Пример 7

Процесс проводят способом по Примеру 6 с той разницей, что вместо метанола  
35 используют воду, а к полученной смеси воды и целлюлозы добавляют 100 мл 10% об. раствора акриламида в воде. Дополнительно к полученной смеси добавляют сшивающий агент - 10 мл раствора бисакриламида в воде концентрацией 10% об. Продукт смешения подвергают воздействию гамма-излучения до поглощенной дозы 30 кГр при мощности дозы 1 кГр/ч. Полученный сополимер затем отмывают водой от остатков акриламида  
40 и образовавшегося гомополимера на насадке Сокслета в течение 6 часов и затем оценивают выход привитого блок-сополимера (целевого продукта). Выход целевого продукта в описанном примере составил 194% мас.

Таким образом, описываемый способ позволяет повысить выход целевого продукта на 3-51% по сравнению с известным способом, а также получить целый ряд привитых полимеров с высокими эксплуатационными свойствами и регулируемой  
45 биоразлагаемостью. В частности, при прививке полистирола и дивинилбензола могут быть получены полимеры, обладающие высокой пластичностью в широком диапазоне температур, что позволяет получать на их основе универсальные упаковочные

материалы. В случае использования акриламида и бисакриламида высокие эксплуатационные свойства выражаются в повышенном значении влагопоглощения (до 1000% воды от массы взятого привитого блок-сополимера). В случае прививки полиэфирсульфона к целлюлозе с целью получения полупроницаемых полимерных мембран повышается их селективность и механическая прочность.

Способность полученных по описанному способу привитых блок-сополимеров к биоразложению может быть задана в широком диапазоне путем изменения двух параметров процесса: соотношения целлюлозы и прививаемого материала, а также поглощенной дозы облучения. Таким образом, могут быть получены полимерные материалы, способные как к быстрому биоразложению (7-10 дней), предназначенные для изготовления саморассасывающихся хирургических нитей или имплантов, так и к замедленному (от 1 месяца до 1 года) - предназначенные для изготовления упаковочных или влагоудерживающих материалов.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения радиационно-сшитого полимерного материала путем растворения целлюлозосодержащего сырья в водном растворе щелочи, замораживания полученной однородной суспензии, последующего ее оттаивания, добавления к полученному раствору осадителя, отделения образовавшегося продукта осаждения, диспергирования последнего в среде растворителя, смешения полученной целлюлозосодержащей суспензии с прививаемым веществом с получением продукта смешения, воздействия на него гамма-облучением при мощности поглощенной дозы не более 10 кГр/ч до достижения поглощенной дозы от 10 кГр до 1000 кГр и последующего выделения целевого продукта.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что к продукту смешения дополнительно добавляют сшивающий агент.