



(19) **KG** (11) **1738** (13) **C1**
(51) **B29C 71/00** (2015.01)
C08J 7/12 (2015.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И
ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20140040.1

(22) 04.04.2014

(46) 29.05.2015, Бюл. № 5

(71) Кыргызско - Российский Славянский университет (KG)

(72) Токарев А. В.; Виноградов В. В.; Смирнова Ю. Г. (KG)

(73) Кыргызско - Российский Славянский университет (KG)

(56) Патент RU № 2110404, B29C 71/00, C08J 7/12, 1998

(54) Способ модификации полимерных материалов в барьерном разряде

(57) Изобретение относится к области плазмохимической технологии модификации полимерных материалов.

Задачей изобретения является оптимизация оптических характеристик полимерного материала в твердом состоянии с целью защиты от ультрафиолетового излучения.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе модификации полимерных материалов в барьерном разряде, включающем нагревание полимерного материала в твердом состоянии до температуры, меньшей температуры его плавления и последующим нанесением модифицирующего вещества, нагревание полимерного материала и активацию его поверхности производят в низкотемпературной плазме барьерного разряда при атмосферном давлении и последующее нанесение на него модифицирующего оптического фильтра Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX), растворенного в этиловом спирте.

1 н. п. ф., 4 пр., 3 фиг.

Изобретение относится к области плазмохимической технологии модификации полимерных материалов.

Известен способ модификации поверхности полимеров (патент RU № 2163246, кл. C08J 7/12, 3/28, C09J 5/02, 2001), включающий активацию, поверхности материала с использованием коронного разряда при атмосферном давлении, возбуждаемого между электродами, находящимися в газовой фазе. Затем проводят обработку активированной поверхности в растворе функционального аминоксодержащего соединения, в качестве которого используют различные соединения, выбранные из группы, состоящей из $C_2 - C_{36}$ линейных, разветвленных или циклических соединений, например аминокспиртов, аминокислот, аминоксифиров и других. Избыток аминоксодержащего соединения отмывают.

Однако, такой способ модификации в коронном разряде, за счет малых плотностей тока и мощности на единицу площади, принципиально не позволяет организовать перенос энергии внутрь материала и активировать диффузионные процессы. Реализация коронного разряда затруднительна при внесении пленочных полимерных материалов в разрядную зону вследствие разрыва токовой цепи. Для замыкания токовой цепи необходимо увеличивать плотности тока и мощности, что ведет к резкому возрастанию энергозатрат.

За прототип выбран способ объемной модификации полимерного материала (патент RU № 2110404, B29C 71/00, C08J 7/12, 1998), заключающийся в том, что полимерный материал в твердом состоянии нагревают в диапазоне от температуры первого релаксационного α -перехода до температуры, меньшей температуры его плавления или температуры деструкции и обрабатывают парами модифицирующего вещества, при парциальном давлении воздуха не выше

10^4 Па.

Способ объемной модификации полимерного материала имеет ряд недостатков. Процесс объемного нагревания полимерного материала при давлении ниже атмосферного до температур релаксационных переходов требует непрерывного контроля температур, и равномерного распределения по объему модифицирующего газа, что усложняет модификацию полимерного материала. Эксплуатация, модифицированных таким образом полимеров, имеет ограничения, так как прочная фиксация модифицирующей добавки в основе полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, лежит в области температур ниже температур их эксплуатации. Кроме того, описанный способ не может быть применен к готовым полимерам, у которых температура необратимой деформации совпадает с температурой стеклования, так как наблюдается деструкция полимера.

Задачей изобретения является оптимизация оптических характеристик полимерного материала в твердом состоянии с целью защиты от ультрафиолетового излучения.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе модификации полимерных материалов в барьерном разряде, включающем нагревание полимерного материала в твердом состоянии до температуры, меньшей температуры его плавления и последующим нанесением модифицирующего вещества, нагревание полимерного материала и активацию его поверхности производят в низкотемпературной плазме барьерного разряда при атмосферном давлении и последующее нанесение на него модифицирующего оптического фильтра Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX), растворенного в этиловом спирте.

Нагревание полимерного материала в низкотемпературной плазме барьерного разряда при атмосферном давлении, повышает его поверхностные адгезионные характеристики, оптимизирует диффузионные процессы, т. к. плазма разряда, воздействуя на приповерхностный слой полимерного материала, проводит его активацию, при которой увеличивается подвижность макромолекул полимера, освобождаются пространства в приповерхностном объеме.

Нанесение на активированную поверхность полимерной пленки модифицирующего вещества, раствора хромофора и повторная обработка низкотемпературной плазмой барьерного разряда при атмосферном давлении позволяет увеличить скорость взаимной диффузии основы и модификатора, и зафиксировать УФ-фильтр в массиве полимерного материала.

Способ модификации полимерных материалов в барьерном разряде осуществляют следующим образом.

Промытый в спиртовом растворе полимерный материал в виде пленки высушивают и помещают в зону действия барьерного разряда. Затем на активированную поверхность полимерной пленки наносят модифицирующее вещество - раствор хромофора и повторно подвергают обработке плазмой для ускорения его диффузии и фиксации в массиве полимера. Излишки хромофора удаляют, промывая полимер спиртовым раствором.

Для модификации используют прозрачные полимерные пленки - поливинилхлорида (ПВХ) фирмы Sunrise и полиэтилена (ПЭН) высокой плотности, спектр пропускания которых не удовлетворяет требованиям защиты от УФ-излучения. Надежной защитой от УФ-излучения являются солнцезащитные хромофоры, содержащие УФ-фильтры, которые используют в качестве модифицирующего состава.

Нагрев и активацию поверхности полимерных пленок ПВХ и ПЭН производят низкотемпературной плазмой барьерного разряда атмосферного давления с частотой питания 10-25 кГц при напряжении 25 кВ. Необходимое время воздействия задается таймером. Барьерный разряд возбуждается в зазоре между высоковольтными керамическими электродами. На один из электродов помещают исследуемый образец полимерного материала. Перед активацией поверхность пленки тщательно очищают, промывают в этиловом спирте и высушивают при температуре ниже 50 °С. В ходе активации изменениям подвергают только обрабатываемую поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого несколько микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала. Нагрев поверхностного слоя усиливает сегментарную подвижность молекул полимера и обеспечивает появление свободного пространства в приповерхностном объеме полимера. Наличие этого объема усиливает диффузию модифицирующего состава в массив полимера, которую наносят на активированную поверхность полимерной пленки в виде спиртового раствора химического фильтра Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX). Parsol представляет собой жидкость без цвета и запаха, легко вводится в эмульсию, характеризующимся оптическим спектром пропускания, представленным на фиг. 1. Процесс

интенсивной взаимной диффузии молекул оптического фильтра и подложки ограничивается активированным слоем, для его фиксации производят повторное нагревание модифицированной полимерной пленки плазмой барьерного разряда. В результате модификации спектр пропускания полимерных пленок ПВХ смещается в длинноволновую область (фиг. 2), где 1 соответствует спектру пропускания исходного материала, 2 - спектр пропускания модифицированной пленки ПВХ.

Спектр пропускания пленки ПЭН представлен на фиг. 3, где 1 соответствует спектру пропускания исходного полимера, 2 - спектр пропускания модифицированной пленки ПЭН полностью аналогичен спектру пропускания исходного оптического фильтра Parsol меньшей интенсивности.

Примеры реализации способа модификации оптических характеристик полимерных материалов в барьерном разряде.

Пример 1.

Плѐнка ПВХ, толщиной 0,1-1,0 мм, обрабатывается этиловым спиртом, просушивается при температуре 30 °С, активировалась плазмой барьерного разряда мощностью 1,2 Вт/см в течение 1 сек. На активированную поверхность плѐнки наносится 4,7 % раствор Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX) в этиловом спирте. После испарения спирта плѐнка повторно обрабатывалась плазмой барьерным разрядом в течение 2 сек. Лишний Parsol MCX удалялся с поверхности пленки спиртом. Оптические характеристики модифицированной пленки исследовались на спектрофотометре. На спектре фиксируется смещение области пропускания УФ-излучения с 290 нм исходной плѐнки до 330 нм модифицированной.

Пример 2.

То же, что в примере 1, отличается тем, что на активированную поверхность плѐнки наносится 5,2 % раствор Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX) в этиловом спирте.

Пример 3.

То же, что в примере 1, отличается тем, что на активированную поверхность плѐнки наносился 4 % раствор Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX) в этиловом спирте и 2 % раствор диоктилфталата в этиловом спирте.

Пример 4.

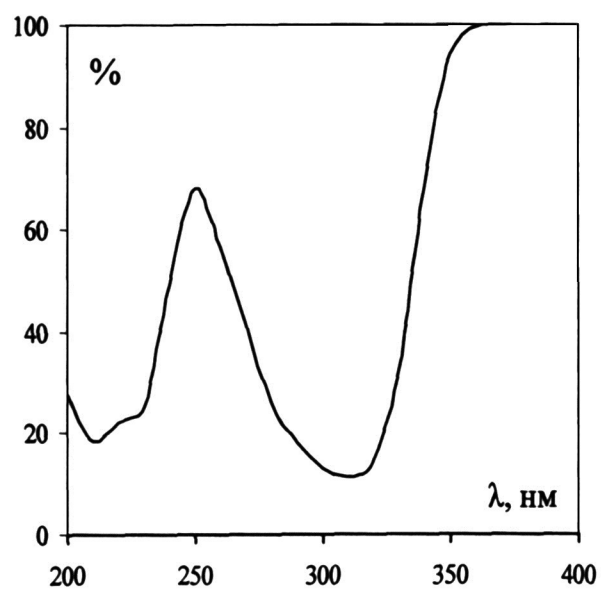
То же, что в примере 1, отличается тем, что используется плѐнка ПЭН, на активированную поверхность плѐнки наносится 5,2 % раствор Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX) в этиловом спирте.

Использование предлагаемого способа модификации оптических характеристик полимерных материалов в барьерном разряде позволяет получать полимерные пленки для защиты от ультрафиолетового излучения с возможностью изменения спектральных характеристик в диапазоне до 310 нм.

Формула изобретения

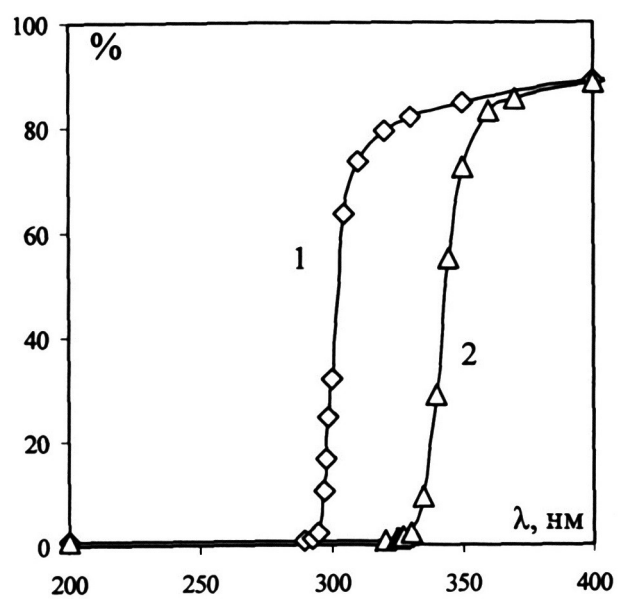
Способ модификации полимерных материалов в барьерном разряде, включающий нагревание полимерного материала в твердом состоянии до температуры, меньшей температуры его плавления, и последующее нанесение модифицирующего вещества, отличающийся тем, что нагревание полимерного материала и активацию его поверхности производят в низкотемпературной плазме барьерного разряда при атмосферном давлении и последующим нанесением на него модифицирующего оптического фильтра Octyl Methoxycinnamate (Parsol MCX), растворенного в этиловом спирте.

Способ модификации полимерных материалов в барьерном разряде

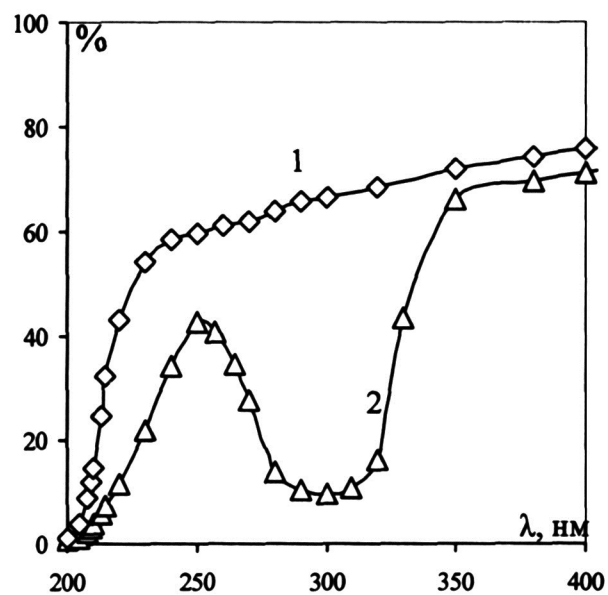


Фиг. 1

Способ модификации полимерных материалов в барьерном разряде



Фиг. 2



Фиг. 3

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03