



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 84960

(13) C2

(51) МПК (2006)

C08K 9/00

B82B 1/00

A23K 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) ІНТЕРКАЛЬОВАНА ГЛИНА, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ У КОРМАХ ДЛЯ ТВАРИН,
КОРМ ДЛЯ ТВАРИН, НАНОКОМПОЗИТИ НА ЇЇ ОСНОВІ

1

2

(21) а200702480

(22) 21.01.2005

(24) 10.12.2008

(86) PCT/FR2005/000145, 21.01.2005

(31) 0409583

(32) 09.09.2004

(33) FR

(46) 10.12.2008, Бюл.№ 23, 2008 р.

(72) ДЕМЕ ЕРВ, БРАНДЛЬ ЖОСЕЛІН, ЛЬО ДЕЙ
ЕРВ, ЛАЗА АНКА ЛУЧА, ЛЮРТОН ЛЮК, БРО ДО-
МІНІК

(73) ОЛМІ

(56) FR 2406395, A1, 18.05.1979

WO 9625055, A1, 22.08.1996

(57) 1. Інтеркальована глина, яка містить глину та
екстракт водорості як інтеркаляційну сполуку.2. Інтеркальована глина за п. 1, яка **відрізняється**
тим, що екстрактом водорості є екстракт водорості
ульви.3. Інтеркальована глина за пп. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що екстракт водорості містить уль-
вани.4. Інтеркальована глина за одним із пп. 1-3, яка
відрізняється тим, що екстракт водорості містить
понад 80% (мас.) ульванів.5. Інтеркальована глина за одним із пп. 1-4, яка
відрізняється тим, що глиною є шарувата глина.6. Інтеркальована глина за одним із пп. 1-4, яка
відрізняється тим, що глина має здатність до
набухання.7. Інтеркальована глина за одним із пп. 1-4, яка
відрізняється тим, що глиною є монтморилоніт.8. Інтеркальована глина за одним із пп. 1-7, яка
відрізняється тим, що містить глину та екстракт
водорості у масовому співвідношенні гли-
на/екстракт водорості від 0,1 до 80, переважно від
1 до 30, більш переважно від 2 до 15.9. Спосіб одержання глини, інтеркальованої екст-
рактом водорості, який включає стадії:

(iv) одержання водного екстракту водорості,

(v) введення згаданого екстракту в контакт із гли-
ною у відповідному розчиннику протягом достат-
нього часу, та

(vi) виділення одержаної інтеркальованої глини.

10. Застосування інтеркальованої глини за одним
з пп. 1-8 у кормах для тварин.11. Корм для тварин, який містить від 0,01% (мас.)
до 2% (мас.), переважно від 0,05% (мас.) до 1%
(мас.) інтеркальованої глини за одним із пп. 1-8.12. Наноккомпозити, які містять інтеркальовану
глину за одним із пп. 1-8 та природний або синте-
тичний полімер.

Цей винахід стосується композицій на основі
глини та екстрактів водоростей.

Глини являють собою породи, що складаються
з головним чином, з шаруватих силікатів (філо-
силікатів), гідратованих більшою або меншою мі-
рою. Філосилікати являють собою сполуки з
аніонами ортосилікату, де тетраедри відділені
один від одного трьома атомами кисню, які вхо-
дять до їх складу, а четвертий атом кисню завжди
звернений в один і той самий бік утвореного таким
чином шару. Цю структуру можна представити як
довимірну систему, що складається з геометрич-

них форм двох типів: октаедрів та тетраедрів.
Розрізняють три типи філосилікатів:

- філосилікати 1:1, в яких шар складається з
одного тетраедричного прошарку та одного октае-
дричного прошарку, накладених один на одний,
при цьому товщина такого шару становить 0,70
нм. Найбільш -типичним представником цієї групи є
каолініт.

- філосилікати 2:1, в яких шар складається з
одного октаедричного прошарку, що знаходиться
між двома тетраедричними прошарками. Товщина
шару такого типу становить 0,96нм.

(13) C2

(11) 84960

(19) UA

- філосилікати 2:1:1, в яких у просторі між шарами розташований прошарок бруситу $Mg(OH)_2$ або гіббситу $Al(OH)_3$. Товщина шару такого типу становить 1,4 нм.

Філосилікати 2:1 мають найбільш цікаві властивості, що зумовлені їхньою структурою. Порожнини тетраедричного прошарку шару містять, головним чином, іони кремнію, а порожнини октаедричного прошарку - іони алюмінію або магнію. В той самий час у різних прошарках можуть мати місце численні заміщення. Іони кремнію заміщуються тривалентними катіонами. Іони алюмінію або магнію заміщуються три- або двовалентними катіонами. Ці заміщення зумовлюють виникнення надлишкового негативного заряду у шарі. Він компенсується катіонами у просторі між шарами. Ці катіони можуть обмінюватися на інші катіони мінерального або органічного походження. Товщину простору між шарами можна таким чином модулювати залежно від передбачуваного застосування. Відомі різні способи модифікування структури філосилікатів:

- Спосіб поперечного зшивання, що виконується у дві стадії: спочатку катіони з простору між шарами замінюються полікатионами на основі алюмінію $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [Діддемс та ін. - Diddams P.A, Thomas J.M., Jones W., Ballantine J.A. et Purnell J. (1984), Chem. Soc. Chem. Commun., 106, 1340], цирконію $[Zr_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{4+}$ [Яманака та Бріндлі - Yamanaka S., Brindley G.W. (1979) Clays and Clay Minerals, 27, 119] з подальшим прожарюванням отриманої сполуки при температурі, достатній для перетворення полікатионів у частинки псевдооксидів. Зшиті філосилікати (які зветься також філосилікатами з поперечними ланками), одержані таким способом, являють собою пористі двовимірні тверді речовини із широким розкидом радіусів пор (від 1,5 нм до 10,0 нм), які мають значну каталітичну активність, зумовлену одночасною наявністю кислотних центрів у шарах та в поперечних ланках.

- Перетворення гідрофільних філосилікатів в орґанофільні філосилікати [Вайс - A. Weiss (1963) Angew. Chem. Internat. Edit., 2, 134]. Обробка відповідно до цього способу полягає у введенні органічних катіонів (наприклад, іонів алкіламонію формули $CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$, де n лежить у межах від 1 до 20) у просторі між шарами шляхом іонного обміну. В такому разі ширина простору між шарами залежить одночасно від природи філосилікату, локалізації заряду та кількості вуглецевих атомів у вуглеводневому ланцюгу. Ці орґанофільні філосилікати стають сумісними з полімерними матрицями і застосовуються як наповнювачі для відповідних полімерів. На сьогодні існує три категорії композиційних філосилікатно-полімерних матеріалів [Александр та Дюбуа - Alexandra M. et Dubois P. (2000), Mater. Sci. En., 28, 1].

- Композити, що зветься мікрокомпозитами, у яких полімер не проникає у простір між шарами філосилікату. Отже, останній виконує роль підсилювача.

- Інтеркальовані нанокомпозити, в яких полімер проникає між шарами.

- Розшаровані нанокомпозити, у яких шари нанометрового розміру повністю дисперговані у по-

лімерній матриці та утворюють монолітну структуру на мікроскопічному рівні.

Розшаровані нанокомпозити становлять особливий інтерес у зв'язку з тим, що в них взаємодія філосилікату з полімером є максимальною, оскільки в даному випадку для взаємодії доступна повна поверхня шарів. Таким чином можна забезпечити підвищення механічних властивостей, вогнестійкості, термостабільності та бар'єрних властивостей (непроникності для газу, для вуглеводнів тощо).

Основні способи одержання нанокомпозитів наведені нижче:

- Першим способом є полімеризація *in situ* [Окада та ін. - Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T. et Kamigaito (1990) Mater. Res. Soc. Pro., 171, 45]. Цей спосіб включає дві стадії: набування орґанофільного філосилікату у розчині мономеру з подальшим доданням реагенту для ініціювання полімеризації. У процесі набування молекули полярних мономерів проникають внаслідок дифузії між шарами, при цьому іони алкіламонію, присутні у просторі між шарами, орієнтуються перпендикулярно до шарів, забезпечуючи оптимізацію взаємодії з мономером. Додання вищезгаданого реагенту ініціює полімеризацію, яка спричиняє розшарування філосилікату.

- Другим способом є формування шаруватого силікату *in situ* [Каррадо та Цзю - Carrado K. and Xu L.Q.; (1998) Chem. Mater., 10, 1440-1445]. Цей новий спосіб полягає у здійсненні гідротермальної кристалізації *in situ* шаруватого силікату, наприклад, гекториту, у водному гелі полімеру.

- В розчині: в цьому випадку пластинчасту орґанофільну сполуку розшаровують із застосуванням придатного органічного розчинника, в якому розчиняється полімер. Додаткова ентропія, одержана внаслідок десорбції молекул розчинника, забезпечує в цьому разі дифузію ланцюгів полімеру між листками глини. Потім розчинник випарюють.

- Плавленням [Вайя, Ісії та Джіаннеліс - Vaia R.A., Ishii H. and Giannelis E.P. (1993) Chem. Mater., 5, 1694]: орґанофільний філосилікат змішують із полімером, суміш розплавляють, а потім відпалюють при температурі вище температури переходу в склоподібний стан; внаслідок цього процесу утворюється нанокомпозит.

Паралельно з цими способами було розроблено також фотохімічний спосіб [Кох, Меннінг та Шмідт - Koch T., Menning M. et Schmidt H. (1999) Adv. Sci. Technol., 17, 681; Загуйли, Бенфарі та ін. - Zahouily K., Benfahri S., Bendaikha T., Baron J. et Decker C. (2001) Proc. Rad. Tech Europe, 583]. Цей спосіб полягає в опроміненні УФ світлом суміші, яка складається з мономеру (наприклад, акрилового), фотоініціатора полімеризації, реакційноздатного розріджувача та орґанофільного філосилікату. Прозорий та незабарвлений нанокомпозит, що має покращені фізико-хімічні властивості у порівнянні з некомпозитною смолою, можна одержати також з використанням поліуретано-акрилатної смоли. Перевагою цього способу, який здійснюється при кімнатній температурі та за відсутності розчинників, є простота реалізації та екологічна безпечність.

Новим способом одержання композицій, що містять кремнієвмісні молекули у просторі між шарами смектитів, є одержання пористих гетероструктур [Галарно та ін. - Galameau A., Barodawalla A. et Pinnavaia T.J. (1995) *Nature*, 174, 529]. Спосіб базується на скупченні діоксиду кремнію навколо міцел поверхнево-активної речовини, що знаходяться всередині простору між шарами. Механізм утворення матеріалу, запропонований авторами, є аналогічним механізму, що забезпечує одержання мезопористих твердих матеріалів типу MCM-41. Перевагою одержаних таким способом композицій є розміри пор та питома поверхня, збільшені у порівнянні з характеристиками, потрібними для композитів з поперечними ланками. Для здійснення цього способу необхідні три стадії:

- перша полягає у введенні іона алкіламонію (наприклад, іона гексадецилтриметиламонію, скорочене позначення C₁₆TMA) у простір між шарами шляхом іонного обміну;

- друга стадія передбачає введення первинного аміну (наприклад, додециламіну) та попередника діоксиду кремнію (тетраетил-ортосилікату, TEOS);

- на останній стадії здійснюються розкриття пор шляхом прожарювання або екстракції поверхнево-активної речовини підкисленим розчинником.

У першому випадку окиснення органічної речовини сприяє утворенню протонів, необхідних для забезпечення електронейтральності каркасу. Таким чином, цим матеріалам притаманна кислотність, яка забезпечує можливість їх застосування у численних каталітичних процесах [EP 1044721; Мартене та ін. - J.A. Martens, E. Benazzi, J. Brendle, S. Lacombe and Le Dred, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 2000, 130, 293].

У другому випадку в матеріалі зберігаються групи Si-OH. Це уможлиблює введення у матеріали функціональних груп шляхом прищеплення [Мерсьє та Піннавайя - Mercier L. et Pinnavaia T.J. (1998) *Microporous and Mesoporous Materials* 20, 101].

Окрім катіонообмінних властивостей, філосилікати також відомі своїми адсорбційними здатностями. Дійсно, вони легко утворюють шаруваті комплекси при проникненні молекул води або органічних сполук у простір між шарами. Це явище, що зветься набуханням, залежить від заряду шару, локалізації заряду (у тетраедричному або октаедричному прошарку) та від природи компенсаційних катіонів. Двовалентні катіони, наприклад, Mg²⁺ та Ca²⁺, полегшують адсорбцію води у просторі між шарами внаслідок утворення макрокатионів. Адсорбція органічних молекул може надавати філосилікату гідрофобного характеру.

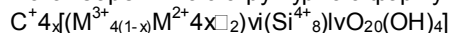
Нарешті, деякі філосилікати мають кислотні властивості, при цьому кислотність пов'язана, наприклад, із заміщенням іонів кремнію у тетраедричному прошарку іонами алюмінію. Кислотність першого типу, так звана кислотність типу Бронстеда (Bronsted), є наслідком або присутності протонів у просторі між шарами, або дисоціації молекул гідратаційної води, які оточують компенсаційні катіони. Кислотність другого типу, що зветься кислотністю Льюїса (Lewis), є менш поширеною: вона

зумовлена наявністю дефектів або ліній розриву у структурі шару.

Кислотність філосилікатів є основою їхніх каталітичних властивостей. З метою вдосконалення їхньої каталітичної активності філосилікати можна піддавати попередній обробці, а саме: або обробці кислотою, як у випадку наявного на ринку монтморилоніту K10, або катіонному обміну.

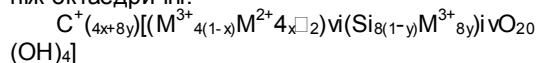
На даний час найбільш дослідженим та найбільш широко застосовуваним філосилікатом 2:1 є монтморилоніт. Основними елементами, що входять до його складу, є кремній, алюміній та магній. Він належить до групи смектитів та діоктаедричної підгрупи.

Його теоретичною структурною формулою є:



(де C⁺ - компенсаційні катіони простору між шарами; M³⁺ - тривалентний катіон, наприклад, Al³⁺, Fe³⁺; M²⁺ - двовалентний катіон, наприклад, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺; x - ступінь заміщення в октаедричній структурі).

В реальності природний монтморилоніт містить тетраедричні заміщення у більшій кількості, ніж октаедричні:



(де y - ступінь заміщення у тетраедричній структурі).

Нещодавно було описано його синтез у формі чистої фази [Рейнгольдт та ін. - M. Reinholdt, J. Miehle-Brendle, L. Delmotte, A.-M. Flank, R. Cortes, M.-H. Tuilier et R. Le Dred, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 11, 2831].

Метою цього винаходу є запропонувати інтеркальовану глину, яка містить екстракт водорості як інтеркаляційну сполуку. Крім того, винахід має за мету запропонувати спосіб одержання інтеркальованих глин, призначених, зокрема, для виготовлення глино-полімерних нанокомпозитів та корму для тварин.

В межах цього винаходу термін «водорість» охоплює усі види морських рослин, які містять водорозчинні полісахариди, і, зокрема, водорості виду (ульва (Ulva) Відомо, що ці водорості бурхливо розвиваються на узбережжях, зокрема, атлантичних та середземноморських, звідки походить їх назва «зелений приплив». Вони є легкодоступною та наявною у великих кількостях сировиною, і відомі спроби їх використання.

Окрім того, деякі складові частини цих водоростей, а саме водорозчинні полісахариди, становлять інтерес як кормові речовини та як полімерні матеріали для косметики та фармацевтичних препаратів.

В межах цього винаходу застосовуваними екстрактами водоростей є переважно екстракти водорості виду ульва. Ці екстракти водоростей містять переважно ульвани (понад 80% мас). Хімічна структура цих полісахаридів ульванів повністю ще не з'ясована. В усякому разі, вважається, що вони містять ланки рамнози, ксилози, глюкози, глюкуронової кислоти та сульфату.

Термін «глина» означає природний або синтетичний філосилікат структури, придатної для інтеркаляції з метою одержання композитів. Відпові-

дно до варіанта, якому віддається перевага, такими глинами є глини, які мають шарувату структуру, наприклад, монтморилоніти, бейделіт, сапоніт, ілліти, глауконіт, хлорити, вермікуліт, волокнисті глини. Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, використовується глина, що має здатність до набухання (сметит), зокрема, монтморилоніт. Мається на увазі, що можна застосовувати кілька глин у формі суміші.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, інтеркаляцію екстрактів водоростей у глину виконують шляхом змішування у водній фазі глини з екстрактом водоростей у масовому співвідношенні глини (в розрахунку на суху речовину) до екстракту водоростей від 0,1 до 80, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 1 до 30, відповідно до варіанта, якому віддається більша перевага, від 2 до 15.

Відповідно до іншого аспекту цей винахід пропонує спосіб виготовлення глини, інтеркальованої екстрактом водоростей, який включає такі стадії:

- (i) виготовлення водного екстракту водоростей;
- (ii) введення згаданого екстракту в контакт із глиною у придатному розчиннику на протязі достатнього часу; і
- (iii) виділення одержаної інтеркальованої глини.

Тривалість перемішування суміші глини з екстрактом водоростей становить від 30с до 72год, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 1хв до 36год, відповідно до варіанта, якому віддається більша перевага, від 2хв до 24год. Після перемішування тверду фазу суспензії відділяють, наприклад, центрифугуванням. Одержаний твердий продукт промивають, а потім сушать.

В інтеркальованих таким чином глинах з екстрактами водоростей відстань між шарами може досягати 30 Å. Ця значна відстань зумовлює значний інтерес одержаних матеріалів з точки зору застосування для численних цілей.

Зокрема, вони можуть застосовуватися як адсорбенти для сполук із великими розмірами молекул, які важко вловлюються іншими матеріалами. До сполук такого типу належать, зокрема, деякі токсини, наприклад, мікотоксини. Описані інтеркальовані глини можуть використовуватися також як домішки до корму тварин або до продуктів харчування людей.

Таким чином, відповідно до іншого аспекту, цей винахід передбачає застосування інтеркальованої глини у складі корму тварин та харчових продуктів, косметичних, фармацевтичних препаратів, у виробництві пластмас, у складі поверхневих покриттів, пакувальних матеріалів для упакування харчових або нехарчових продуктів.

Зокрема, ці властивості можуть знайти застосування у складі кормів для тварин із метою підвищення харчової цінності шляхом додання до корму інтеркальованої глини в кількості порядку від 0,01% (мас.) до 1% (мас.).

Відповідно до ще одного аспекту, цей винахід пропонує корми для тварин, які відповідно до варіанта, якому віддається перевага, містять від 0,01% (мас.) до 2% (мас.), більш конкретно, від

0,05% (мас.) до 1% (мас.) інтеркальованої глини описаного вище типу.

Збільшення відстані між шарами дозволяє також зробити простір між шарами доступним для інших способів модифікування, наприклад, для прищеплення радикалів - активаторів хімічних або біохімічних реакцій.

Дійсно, продукти відповідно до цього винаходу відрізняються доступним простором між шарами, на відміну від випадків інтеркаляції іншими полімерами (інтеркаляції глини хітозаном, виділеним із панцирів ракоподібних; [дивись Дардер та ін. - M. Darder et al., Chem. Mater. 2003, 15, 3774-3780]). Слід мати на увазі, що можна без будь-яких утруднень вводити у структуру інші сполуки, що, зокрема, відкриває шлях до синтезу екологічно безпечних наноконкомпозитів, які можна застосовувати у численних галузях, наприклад, у виробництві харчових продуктів для людей та кормів для тварин, косметичі, фармацевтичних виробництвах, виробництві пластмас, виробництві пакувальних матеріалів для харчових або нехарчових продуктів, поверхневих покриттів тощо.

Таким чином, відповідно до останнього аспекту, цей винахід пропонує наноконкомпозити, які містять описану вище інтеркальовану глину та природний або синтетичний полімер.

Винахід більш детально ілюстровано поданими нижче прикладами.

Приклади

Приклад 1

Одержання натрієвого монтморилоніту зі ступенем тетраедричного заміщення 0,4 [Рейнгольдт та ін. - M. Reinholdt, J. Miehle-Brendle, L. Delmotte, A.-M. Flank, R. Cortes, M.-H. Tuilier et R. Le Dred, Eur. J. Inorg. Chem., 2001, I, 2831].

Монтморилоніт з хімічною формулою:

$\text{Na}_{0,4}[\text{Al}_{(1,6}\text{Mg}_{0,4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_{1,8}\text{F}_{0,2})]$ виготовляють, як описано нижче.

До 685,86г дистильованої води, вміщеної в посудину з тефлону, додають при перемішуванні магнітною мішалкою 8,1г 5% водного розчину фтористоводневої кислоти (HF, виробник Fluka). До реакційної суміші додають при перемішуванні послідовно 8,64г ацетату магнію ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, виробник Aldrich), 1,74г ацетату натрію ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, виробник Fluka), 10,53г псевдобеміту (Al_2O_3 , виробник Condea) та 24,3г діоксиду кремнію (SiO_2 , Aerosil 130, виробник Degussa). Суміш витримують при перемішуванні протягом 2год, потім переносять у автоклав, футерований тефлоном, і витримують у сушильній шафі при температурі 220°C протягом 72год. Потім автоклав охолоджують до кімнатної температури, і продукт реакції відділяють фільтруванням через лійку Бюхнера. Після трьох послідовних промивань дистильованою водою продукт сушать протягом 24год при 60°C.

Приклад 2

Одержання ульвану

Екстракцію ульванів виконують за методикою Ларайє та ін. [Lahaye M., Birmalendu R., Baumberger S., Quernener B. and Axelos M. (1996) Hydrobiologia, 326/327, 473].

Висушену ульву (34,4г) подрібнюють у вигляді суспензії у воді (500мл) і витримують при кипінні зі зворотним холодильником протягом 1год. Суспензію центрифугують (10,24г, 20хв), нерозчинну фазу виділяють і повторно екстрагують у тих самих умовах. Центрифугують суспензію.

Надосадкові рідини з обох операцій центрифугування об'єднують, фільтрують, а потім розчинений ульван осаджують спиртом при 95°C. Потім продукт сушать.

Приклад 3

Введення ульванів у простір між шарами синтетичного натрієвого монтморилоніту

1г натрієвого монтморилоніту, одержаного, як описано у Прикладі 1, суспендують у 100мл дистильованої води (Розчин А). Суміш витримують

при перемішуванні магнітною мішалкою при кімнатній температурі протягом 24год. Паралельно диспергують 5г ульвану, одержаного, як описано у Прикладі 2, у 50мл дистильованої води при перемішуванні магнітною мішалкою при кімнатній температурі протягом 24год (Розчин В). Змішують Розчин А з розчином В, і витримують суміш при перемішуванні магнітною мішалкою при кімнатній температурі протягом 24год. Одержану тверду фазу знов суспендують у 20мл дистильованої води та відділяють центрифугуванням. Цю операцію промивання повторюють двічі. Потім твердий продукт сушать на повітрі протягом 24год. Одержаний таким чином продукт містить 29% органічної речовини. Відстань між шарами становить 3,8нм.