



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128735** (13) **C2**
(51) МПК

D06M 11/73 (2006.01)

D06M 11/76 (2006.01)

D06M 15/41 (2006.01)

B32B 5/02 (2006.01)

B64B 1/58 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: a 2021 03231</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.11.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 10.10.2024</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 62/771,224</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 26.11.2018</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 18.08.2021, Бюл.№ 33</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 09.10.2024, Бюл.№ 41</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2019/082458, 25.11.2019</p>	<p>(72) Винахідник(и): Вестергор Франдсен Міккель (US), Кім Дейвід (US), Філлетер Тобін (CA), Парамбат Мундайодан Судееп (US)</p> <p>(73) Володілець (володільці): СЕЙ СА, Place Saint-Francois 1, 1003 Lausanne, Switzerland (CH)</p> <p>(74) Представник: Кукшина Тетяна Архипівна, реєстр. №88</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: KR 20150049403 A, 08.05.2015 KR 101734895 B1, 12.05.2017 CN 103014901 B, 24.12.2014 WO 2018/077806 A1, 03.05.2018 UA 102997 C2, 10.09.2013 SUDEEP P. M. ET AL Covalently interconnected three-dimensional graphene oxide solids // ACS NANO AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. USA. 27.08.2013. Vol. 7. № 8. P. 7034 - 7040</p>
--	--

(54) ПОЛІ(П-ФЕНІЛЕН-2,6-БЕНЗОБІСОКСАЗОЛОНОВІ) ВОЛОКНА, ПРИЩЕПЛЕНІ ГРАФЕНУ ОКСИДОМ, СПОСІБ ЇХ ВИРОБНИЦТВА ТА ЗАСТОСУВАННЯ СТОСОВНО КОРПУСІВ ПОВІТРЯНИХ СУДЕН ТА ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ, ЛЕГШИХ ВІД ПОВІТРЯ

(57) Реферат:

У способі виготовлення волокна ПБО з підвищеною стійкістю до деградації, спричиненої дією УФ, на волокнах ПБО передбачено покриття, яке містить графену оксид, зшитий полімеризацією з глутаральдегідом та резорцинолом. Ці волокна корисні для транспортних засобів, легших від повітря.

UA 128735 C2

Галузь техніки

Винахід стосується графен-оксидного покриття на волокнах ПБО (Zylon®); спосіб виробництва таких покритих волокон, волокна ПБО з таким покриттям, корпус повітряного судна з такими волокнами та легшого від повітря транспортного засобу з корпусом, що містить такі

5

Рівень техніки

Zylon® - торгова назва синтетичного полімерного матеріалу, який є термореактивним рідкокристалічним поліоксазолом. Він був винайдений у 1980-х роках і в даний час його виробляє та продає компанія Toyobo Corporation®. Волокна Zylon® зазвичай називають

10

волокнами ПБО через хімічну назву полі (п-фенілен-2,6-бензобізоксазол (poly(p-phenylene-2,6-benzobisoxazole)). Цей матеріал має надзвичайну міцність порівняно з вагою, і його пропонували як матеріал для повітряних суден, наприклад, у статті "Розповсюдження високоефективного матеріалу як оболонки повітряного судна", опублікована Maekawa та Yoshino у Журналі Aircraft Vol. 45, No 5, вересень-жовтень 20080 ("Tear propagation of a High-performance Airship Envelope Material" published by Maekawa and Yoshino in Journal of Aircraft Vol. 45, No. 5, Sept-Oct. 2008). Як

15

повідомляється в цій статті, ПБО використовувався в ламінації з ПБО як основна тканина. Крім високої питомої міцності волокна ПБО у порівнянні з іншими комерційно прийнятними волокнами, що комерційно доступні, вони також мають високу стійкість до повзучого подовження і тому є особливо корисними як волоконне армування у легкому високоміцному ламінованому матеріалі для повітряних суден. Це обговорюється Чжаєм та Ейлером у статті "Випробування матеріалів для систем легших від повітря транспортних засобах для великих висот", опублікованій Американським інститутом авіонавтики та космонавтики як внесок AIAA 5-ї авіаційної, технологічної, інтеграційної та операційної конференції (ATIO), 26-28 вересня

20

25

2005 р., Арлінгтон, Вірджинія (Zhai and Euler in the article "Material Challenges for Lighter-Than-Air Systems in High Altitude Applications" published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics as contribution of AIAA 5th Aviation, Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO), 26-28 September 2005, Arlington, Virginia). Однак також відомо, що волокна ПБО дуже сприйнятливі до деградації при дії атомарним киснем, і тому їх слід захищати при впливі на нього, коли він застосовується як матеріал для висотних повітряних суден у стратосфері. Це обговорюється у статті "Прищеплення силану та графен оксиду на волокна ПБО: Багатофункціональна інтерфаза для волоконно-полімерних матричних композитів з одночасно поліпшеними міжфазними та атомними кислотостійкими властивостями", опублікованій Чен та інші. в журналі Композити, Наука та Технології Том 106, 16 січня 2015 року, сторінки 32-38 та знайдені на такій Інтернет-сторінці

35

40

45

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353814003832> ("Grafting of silane and graphene oxide onto PBO fibers: Multifunctional interphase for fiber/polymer matrix composites with simultaneously improved interfacial and atomic oxygen Resistant properties" published by Chen et al. in Composites Science and Technology Vol. 106, 16 January 2015, pages 32-38 and found on the following Internet page <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353814003832>). У цій статті АРТМС було використано для перекриття між волокнами ПБО та покриттям, що містить графен оксид та силан. Там сказано, що матеріал "ПБО – АРТМС – ГРАФЕН ОКСИД продемонстрував одночасно значне підвищення міцності на зсув між поверхнями (IFSS) та стійкості до ерозії АО". Ці автори також подали заявку на патент Китаю CN103820996, де розкривається функція гідроксильної функціональної обробки волокон ПБО з використанням обробки волокон ПБО літій алюміній гідрид - діетиловим ефіром. Покриття графен наноріббоном на ПБО також розкрито в заявці CN105908489.

50

Іншим недоліком волокон ПБО є швидка фотодеградація не тільки при дії ультрафіолета (УФ), але й видимого світла. Встановлено, що наявність вологи та кисню прискорює фотодеградацію. У технічній інформаційній брошурі Тойобо (переглянута 2005.6) під назвою "Pro fiber ZYLON®", доступній в Інтернеті як <http://www.toyobo-global.com/seihin/kc/ПБО/zylon-p/bussei-p/technical.pdf> (Toyobo's Technical Information brochure (Revised 2005.6) called "Pro fiber ZYLON®") автор свідчить, що світлостійкість оцінювали за допомогою ксенонового світлового омільомольетра. Міцність матеріалу різко зменшилась на початковій стадії впливу і була більшою, ніж у порівняльних дослідженнях арамідних волокон. Результати експерименту показали, що залишкова міцність після 6 місяців дії денного світла становить близько 35 %, тому в ній зроблено висновок, що волокна РВО для зовнішнього використання повинні бути захищені покривним матеріалом.

55

60

З цих причин, незважаючи на очевидні переваги з точки зору високої міцності та низької повзучості, цей волокнистий матеріал має інші проблеми, коли він використовується для

стратосферних повітряних суден, де інтенсивність світла висока, а навколишнє середовище хімічно високо реактивне. Було б бажано запропонувати спосіб зробити волокна ПБО більш стійкими проти фотодеградації та реактивних газів у стратосфері, щоб використовувати його для корпусу повітряного судна для великої висоти.

5 Для повітряних суден фторований графен оксид був запропонований в патенті US9598165 для підвищення газонепроникності, що є ще одним аспектом, важливим для повітряних суден. Газонепроникність також викликає занепокоєння, що описано в патенті EP2719219 відносно графенового покриття різних термопластичних волокон. Однак, незважаючи на переваги щодо газонепроникності та стійкості проти атомарного кисню, в патенті CN102173145B 10 повідомляється, що графен оксид має хорошу прозорість, що не робить його хорошим кандидатом для захисту ПБО від світової деградації. Відповідно, для захисту тканин від ультрафіолетових променів CN105088793 пропонує змішувати оксид цинку з окисленим графеном. В патенті CN106087396 пропонуються суспензії графен оксиду, випечені на полісульфонамідній тканині, для забезпечення хороших механічних властивостей та хорошої 15 проти-ультрафіолетової якості. Для арамідних волокон стійкість до ультрафіолетового випромінювання отримана шляхом модифікації дофаміном волокна в поєднанні з графеновим покриттям.

Опис/суть винаходу

Отже, метою винаходу є подолання недоліків рівня техніки. Зокрема, це мета - покращити 20 світлостійкість волокон ПБО. Більш конкретно, метою є забезпечення матеріалу для корпусу висотного повітряного судна. Ця мета досягається способом і продуктом, які викладені нижче.

Винахідники виявили, що просте покриття графен оксидом (далі графен оксид) на волокна ПБО не захищало ПБО в достатній мірі або задовільно від світла, УФ та озонної деградації. Більш пильне дослідження виявило не тільки нерівномірне покриття поверхні, але й отвори в 25 покритті, через які світло могло проникати до волокна та погіршувати його. Крім того, виявилось, що одне покриття графен оксидом не забезпечує достатнього світлозахисту. Маючи на увазі вищезазначений патент CN102173145B про хорошу прозорість, незважаючи на покриття графен оксидом, це є зрозумілим. Однак винахідники виявили, що чітке поперечне зшивання графен оксиду зі складними молекулами перед або під час нанесення покриття 30 волокон РВО підвищує захист від світлової та УФ деградації.

Дивно, але спосіб, розроблений для тривимірних структур графен оксиду, виявився дуже придатним для такої зшивки, а також процедури нанесення покриттів. Спосіб 3D-покриття графен оксидом розкритий у статті "Ковалентно взаємопов'язані тривимірні тверді речовини графен-оксиду", опублікованій Судіб та інші (один з винахідників) у журнал ACS Nano Том. 7 35 № 8, 7034-7040, 2013 ("Covalently Interconnected Three-Dimensional Graphene Oxide Solids", published by Sudeep et al. (one of the inventors) in ACS Nano Vol. 7 No. 8, 7034-7040, 2013), яка включена як посилання. Стаття доступна в Інтернеті за адресою <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nn402272u>.

Шляхом зшивання графен оксиду, графен оксид, з кластером глутаральдегіду, Г'АД, та резорцину, РЕЗРЕЗ, на поверхні ПБО було створено тривимірну структуру. Отримане покриття 40 мало належне прикріплення до іншої інертної поверхні ПБО і мало рівномірне покриття розмірами, достатніми, щоб захистити ПБО від деградації.

Слід зазначити, що використання глутаральдегіду замість формальдегіду дає кращі показники. Крім того, токсичність формальдегіду робить речовину непривабливою, оскільки 45 звичайне виробничі обладнання не дозволяють використовувати такий токсичний матеріал.

Встановлено, що сухе середовище для покриття призводить до кращого кріплення та стійкості. Вважається, що графен оксид має тенденцію вводити вологу в покриття або на 50 поверхню волокна, що призводить до зниження якості покриття. Це було несподіваною знахідкою, оскільки вологість, як правило, покращує стабільність графен оксиду. Сухе виробниче середовище також корисно для самого матеріалу ПБО, оскільки він чутливий до вологи. Вплив вологи на ПБО також є фактором, який потребує уваги не тільки для виробничого обладнання, а також для покривного матеріалу, коли він використовується для повітряного транспортного засобу, оскільки він, поки не знаходиться в стратосфері, піддається впливу вологості в атмосфері. Наприклад, вологість навколишнього середовища під час нанесення 55 покриття становить менше 2 грамів водяної пари на 1 кг повітря, наприклад, менше 1 г/кг або навіть менше 0,5 г/кг. Це є порівно з стратосферою, в якій повітря зазвичай містить 0,3 г водяної пари на кг повітря.

Вищезазначена мета досягається за допомогою способів та продуктів, викладених далі.

Спосіб отримання волокна ПБО з підвищеною стійкістю до деградації, спричиненої УФ та озonom, включає нанесення покриття на волокна ПБО, яке містить графен оксид, зшитий шляхом полімеризації з глутаральдегідом та резорцином.

5 Спосіб зменшення деградації волокон ПБО під дією світла, при якому покриття наносять на волокна ПБО, при цьому, покриття містить графен оксид, зшитий полімеризацією з глутаральдегідом та резорцином.

Волокно ПБО, покрите графен оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином.

Ламінований матеріал, що містить армуючий волоконний шар, який включає волокна ПБО, покриті графен-оксидом, зшитим з глутаральдегідом і резорцином.

10 Корпус повітряного судна, що містить волоконний шар, що включає волокна ПБО, покриті графен оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином.

Транспортний засіб, легший від повітря, який має корпус, який містить ламінований матеріал як бар'єр для газу і несучу конструкцію, яка містить армуючий волоконний шар, що включає волокна ПБО, покриті графен-оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином.

15 Використання волокон ПБО, покритих графен-оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином, для зменшення деградації волокон ПБО, спричиненої дією світла, ультрафіолетового або озонного випромінювання або хімічних реакцій.

Короткий опис креслень

Винахід буде пояснено більш детально з посиланням на креслення, де

20 Фіг. 1 ілюструє зшивання графен оксиду з допомогою РЕЗ-Г'АД та модифікацію волокон ПБО;

Фіг. 2 ілюструє вимірювання міцності елементарних ниток Zylon® для різних покриттів волокнами ПБО залежно від часу дії УФ;

25 Фіг. 3 ілюструє збереження міцності елементарних ниток Zylon® у відсотках для різних покриттів з волокон ПБО залежно від часу дії УФ;

Фіг. 4 ілюструє експериментальні значення сили опору в Ньютонах для вимірних елементарних ниток ПБО Zylon® залежно від часу дії УФ;

Фіг. 5 ілюструє експериментальні значення на Фіг. 4, де час дії високої інтенсивності переведений в розрахунковий час дії УФ у стратосфері;

30 Фіг. 6 ілюструє міцність елементарних ниток ПБО Zylon® залежно від часу дії озону;

Фіг. 7 ілюструє збереження міцності у відсотках для елементарних ниток ПБО Zylon® залежно від часу дії озону.

Детальний опис / переважний варіант здійснення

35 Фіг. 1 ілюструє зшивання графен оксиду, графен оксид, з кластером глутаральд-гідру, Г'АД, та резорцинолу, РЕЗРЕЗ. Зшивання створює тривимірну структуру до або під час процесу нанесення покриття на волокна ПБО.

40 Синтез графен оксиду та зшитого графен оксиду проводився подібно до того, як описано у статті "Ковалентно взаємопов'язані тривимірні тверді речовини графен оксиду", опублікованій одним із винахідників, Судип та інші, . У збірнику ACS Нано Том. 7 No 8, 7034-7040, 2013, доступна в Інтернеті за адресою <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/nn402272u> (article "Covalently Interconnected Three-Dimensional Graphene Oxide Solids", published by one of the inventors Sudeep et al. in ACS Nano Vol. 7 No. 8, 7034-7040, 2013, available on the Internet at <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/nn402272u>).

45 Синтез графен оксиду. Графен оксид синтезували наступним чином. Суміш концентрованої H_2SO_4 / H_3PO_4 (360: 40 мл) 9: 1 додавали до суміші графітових пластівців (3,0 г, 1 мас. екв.) та KMnO_4 (18,0 г, 6 мас. екв). Потім реагенти нагрівали до 50 °C і змішували протягом 12 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і виливали на лід з 30 % H_2O_2 (3 мл). Потім матеріал послідовно промивали 200 мл води, 200 мл 30 % HCl та 200 мл етанолу (2 рази). Матеріал, що залишився після цього багаторазового промивання, коагулювали з 50 200 мл ефіру і отриману суспензію фільтрували крізь ПТФЕ мембрану з розміром пор 0,22 мкм.

Зшивання графен оксиду. Сухий графен оксид диспергували в деіонізованій воді (5 мг/мл) та обробляли резорцинолом (11 мілімоль) та розчином глутаральдегіду (22 мілімоль). Отриманий в'язкий рідинний матеріал та розчин обробляли ультразвуком протягом 3 год.

55 Для волокон ПБО, що використовувались в експериментах, були придбані мультифіламенти Zylon® та видалені з них елементарні нитки для покриття. Діаметр таких ниток становив 12 мкм.

У перших експериментах матеріал наносили на елементарні нитки ПБО шляхом занурення ниток у розчин, а потім сушіння ниток. Для виробництва у великому масштабі було виявлене, що покриття розпилюванням виглядає як більш підходящий метод.

60 Для УФ-опромінення було використано апарат від компанії Dines (див. http://shop.dines.com/product_info.php?info=p96_uv-chamber-m1.html), а саме УФ-камера

M1, оснащена джерелом опромінення UVA (ультрафіолетове випромінювання з відносно великою довжиною хвилі), забезпечуючи 365 нм UVA-світло для опромінення, яка має розмір 195 × 190 мілімоль. Інтенсивність UVA випромінювання 365 нм у місці розташування волокна становила 1900 Вт/м².

5 Фіг. 2 ілюструє вимірювання міцності для різних покриттів ПБО в залежності від часу дії УФ. Для експериментів використовувались чотири стани елементарних ниток ПБО. Найнижча крива з чотирьох кривих стосується первинних (непокритих) волокон ПБО. Виміряні дані порівнювали з аналогічними даними компанії Тойобо (Toyobo), і між даними було знайдено узгодження, що доводить надійність результатів.

10 Покриття зшитим графен оксидом істотно покращило стійкість волокон ПБО до ультрафіолетових променів. Ще більшого покращення можна досягти за допомогою повторного нанесення покриття 5 і 30 разів. Покращення завдяки багаторазовому нанесенню покриття відбувається не тільки за рахунок більш товстого шару покриття, але також завдяки покриттю дефектів в одному шарі наступним шаром, що призводить до більш однорідного покриття і, отже, кращого захисту.

15 Експозиція покритих волокон ПБО була приблизно в 100 разів довша, перш ніж було досягнуто таке ж зниження міцності, як і для первинних волокон ПБО. І після 300 годин експозиції волокна ПБО з покриттям мали міцність приблизно вдвічі більшу, ніж у первинних волокон.

20 Фіг. 3 ілюструє збереження міцності у відсотках різних станів волокна в залежності від часу дії УФ. Відзначається, що збереження міцності було найвищим для елементарних ниток ПБО, покритих зшитим графен оксидом. Кілька покриттів мали більш виражений ефект, ніж елементарні покриття.

25 Фіг. 4 ілюструє силу в Ньютонах, яку доводилося прикладати до моменту руйнування. Для елементарних ниток ПБО, покритих зшитим графен оксидом, сила була в 2-3 рази більшою, залежно від кількості покриттів.

30 Фіг. 5 ілюструє експериментальні значення в хронологічному зв'язку подій, при якому час дії в годинах перетворюється в розрахунковий час дії, який очікується в стратосфері. В основному 10 годин дії за допомогою лампи відповідають одному тижню дії в стратосфері. Помічено, що 30-шарове покриття зберігає стабільність після 33 тижнів для елементарної нитки таким чином, що вона може витримати приблизно третину зусилля відносно стану при виробництві і більш ніж у три рази краще, ніж для первинного ПБО.

35 Фіг. 6 ілюструє вимірювання міцності для різних покриттів ПБО залежно від часу дії озону. Концентрація озону під час дії становила 18 млн⁻¹. Це дослідження показує, що дія озону суттєво впливає на погіршення міцності елементарних ниток ПБО. Модифіковані елементарні нитки, покриті зшитим графен оксидом, мали посилений захисний ефект, що призвело до втричі більшої міцності після 100 годин дії озону в порівнянні з первісними елементарними нитками ПБО.

40 Фіг.7 ілюструє збереження міцності у відсотках початкових та зшитих елементарних ниток з покриттям графен оксидом, коли експонували озон в кількості 18 млн⁻¹. Це ілюструє, що елементарні нитки ПБО, покриті зшитим графен оксидом, мали втричі більше зберігання міцності після 100 годин дії озону.

45 Експерименти на елементарних нитках проводились для того, щоб мати чітко визначену і гладку поверхню. Однак, вважається, що результати для покритих ПБО мультифіламентів, таких як мультифіламентні волокна Zylon®, були б ще кращими, оскільки покриття краще прилипало би до поверхні, яка є менш гладкою. Крім того, потенційну слабкість однієї з ниток в одному положенні можна було б компенсувати силою інших в цьому положенні, так що ризик розриву послабленої нитки в пучку ниток є меншим, ніж для елементарних ниток, як у експериментах.

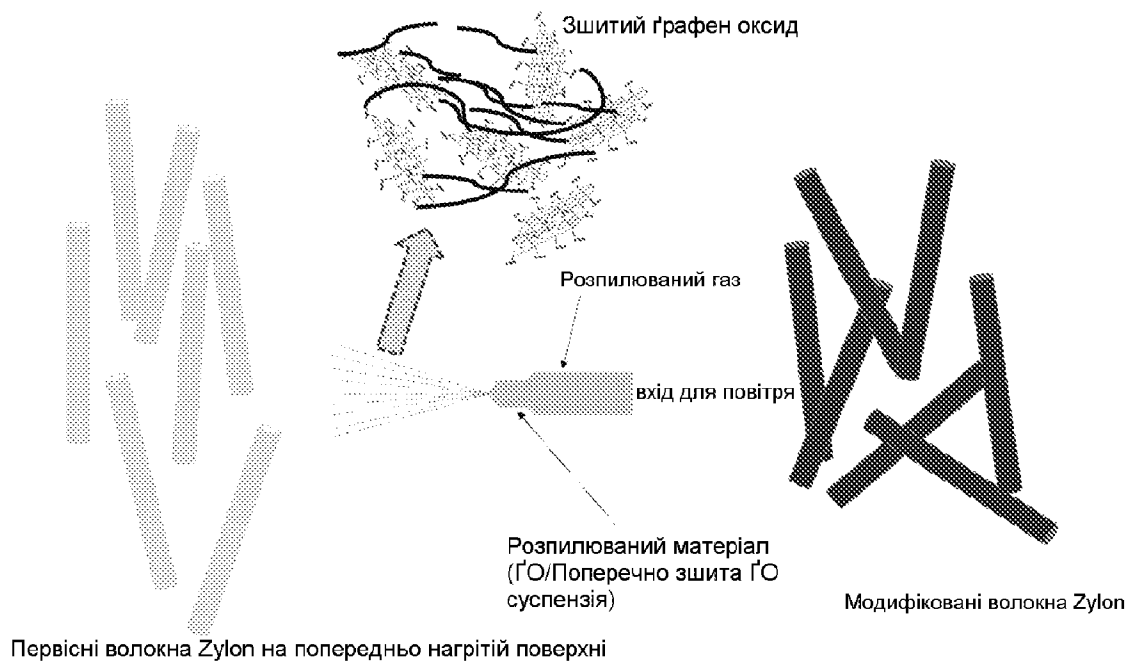
50

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

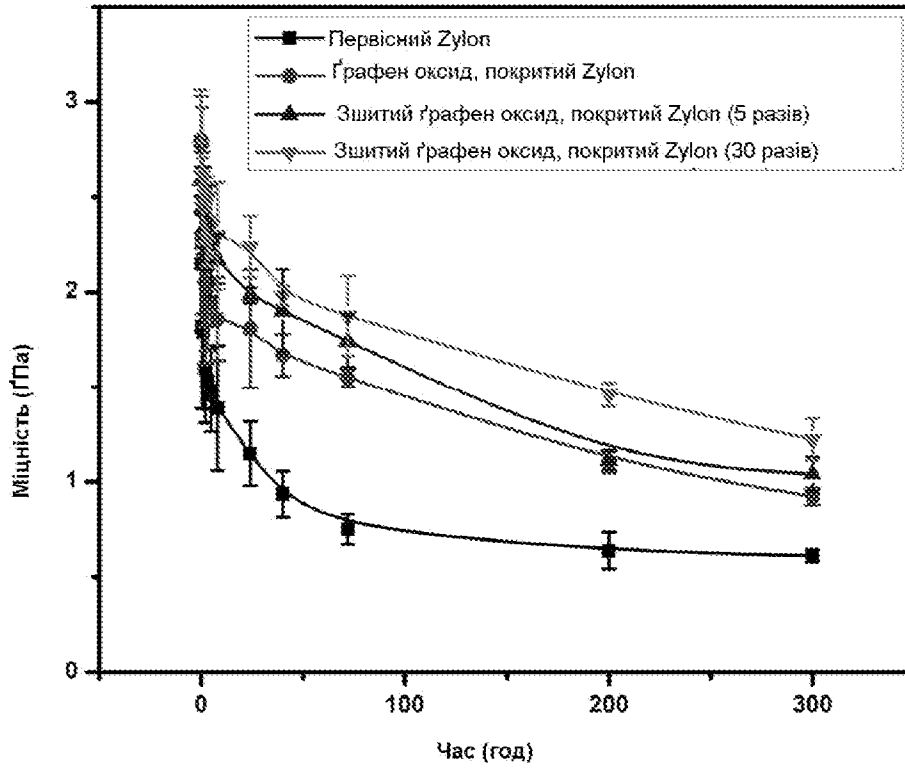
1. Спосіб виготовлення полі(п-фенілен-2,6-бензобісоксазолового) волокна (ПБО), стійкого до деструкції, спричиненої УФ, який полягає в тому, що на волокна ПБО наносять покриття, яке містить графену оксид, зшитий полімеризацією з глутаральдегідом та резорцином.

55 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що покриття містить графену оксид, диспергований у деіонізованій воді та оброблений резорцином та глутаральдегідом із співвідношенням, в ммоль, 1:2.

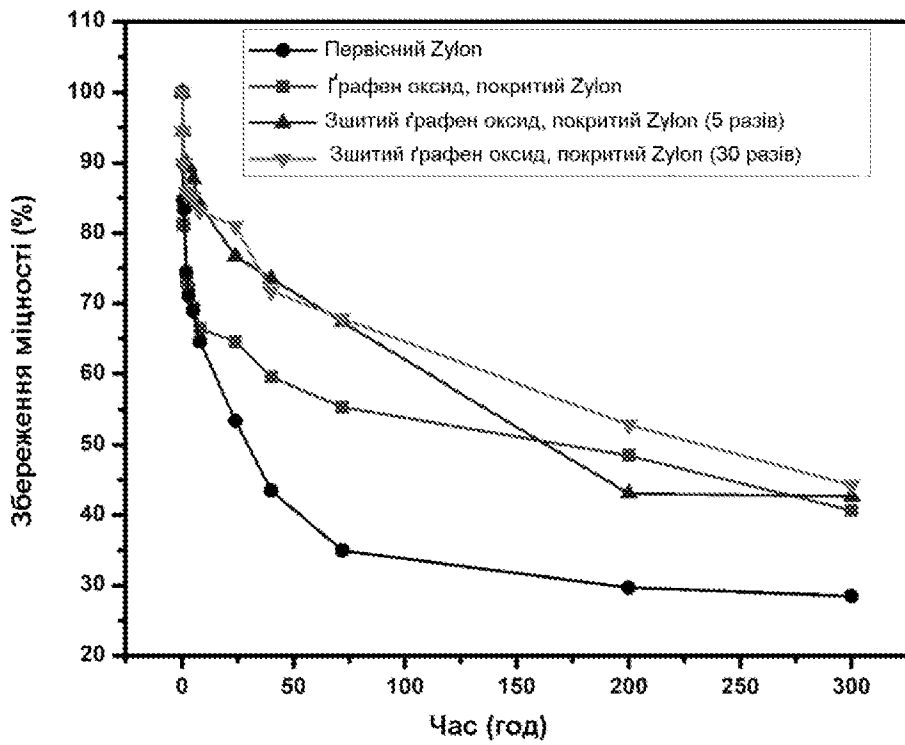
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що покриття містить графену оксид, диспергований у деіонізованій воді та оброблений розчином, що містить 11 ммоль резорцину та 22 ммоль глутаральдегіду.
4. Волокно ПБО, покриті графену оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином.
5. Ламінований матеріал, що містить армуючий волоконний шар, який містить волокна ПБО, покриті графену оксидом, зшитим з глутаральдегідом і резорцином.
6. Корпус дирижабля, що містить волоконний шар, який містить волокна ПБО, покриті графену оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином.
7. Транспортний засіб, легший від повітря, що має корпус, який містить ламінований матеріал як газовий бар'єр і несучу конструкцію, при цьому ламінований матеріал містить армуючий волоконний шар, який містить волокна ПБО, покриті графену оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином.
8. Застосування волокон ПБО, покритих графену оксидом, зшитим з глутаральдегідом та резорцином, як матеріалу для зменшення їх деструкції, спричиненої дією світла, УФ-випромінювання або хімічних реакцій.



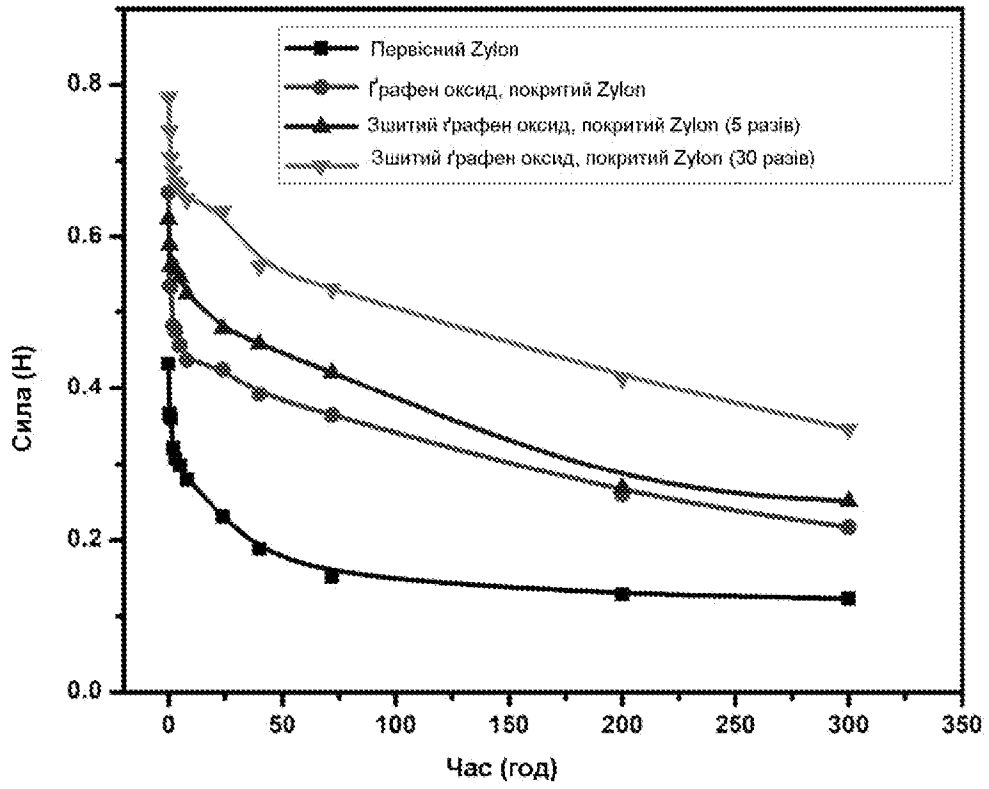
Фіг. 1



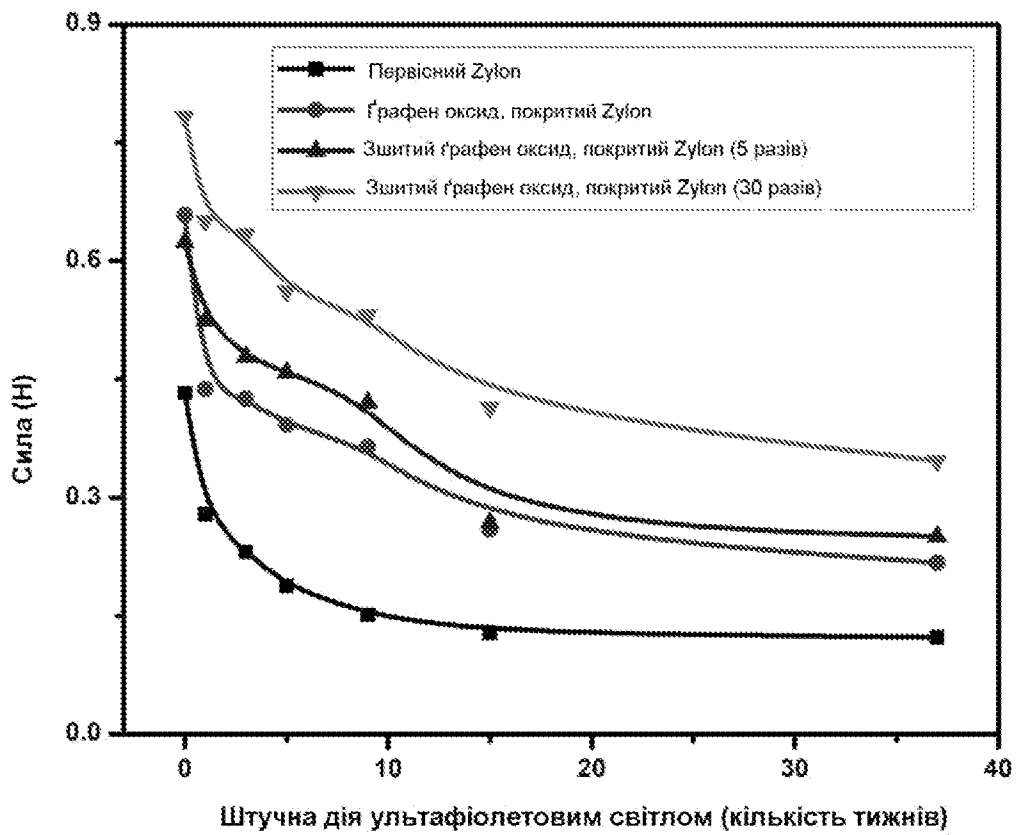
Фіг. 2



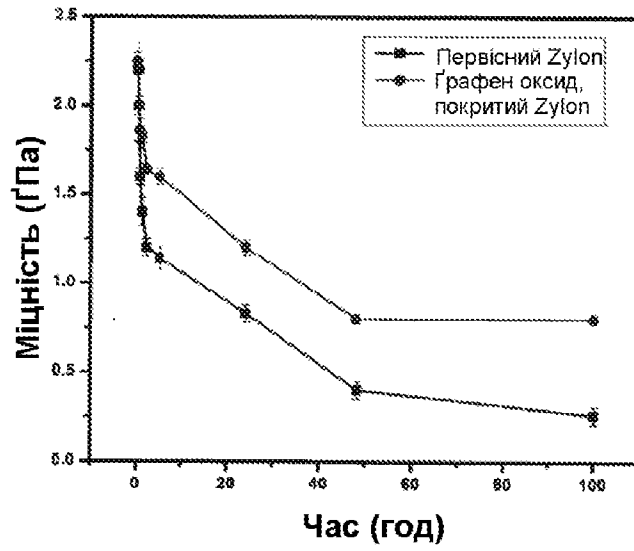
Фіг. 3



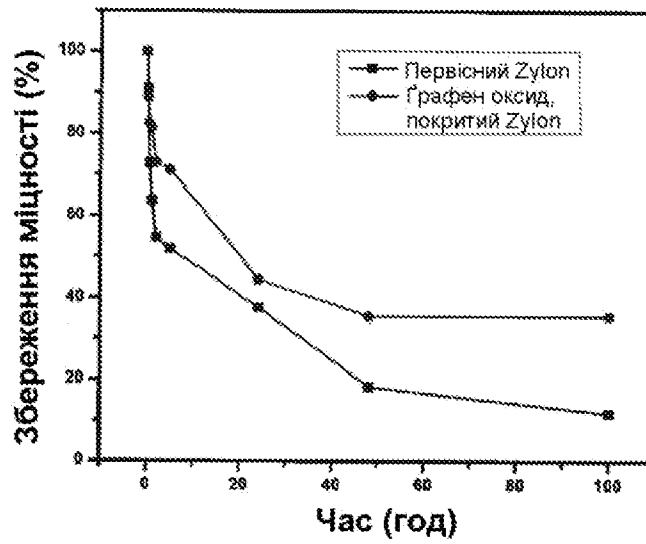
Фіг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6



Фіг. 7