



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 32/174 (2018.02); C01B 2202/28 (2018.02); B82B 1/008 (2018.02); B82B 3/0033 (2018.02); B82Y 30/00 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2016149664, 16.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.12.2016

Дата регистрации:
03.08.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.12.2016

(43) Дата публикации заявки: 19.06.2018 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 03.08.2018 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

630055, г. Новосибирск-55, а/я 39, ООО МНЦТЭ,
для Марьясовой О.Н.

(72) Автор(ы):

Предгеченский Михаил Рудольфович (RU),
Сайк Владимир Оскарович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

МСД Текнолоджис С.а.р.л. (LU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JENNY HILDING et al. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids, J. Dispers. Sci. and Technol., 2003, v. 24, no. 1, p.p. 1-41. RU 2494961 C2, 10.10.2013. US 2005/0156144 A1, 21.07.2005. US 2010/0227409 A1, 09.09.2010. US 2011/0220851 A1, 15.09.2011. EP 2543632 A1, 09.01.2013. КАСАТКИН А.Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, М., (см. прод.)

(54) МОДИФИКАТОР ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении наноструктурированных композиционных материалов. Одностенные, двустенные или многостенные углеродные нанотрубки смешивают с органическим растворителем в высокооборотной мешалке при скорости 1000-4000 об/мин и постоянном охлаждении. В качестве органического растворителя используют спирт из ряда: этанол, или пропанол, или изопропанол, или этиленгликоль; кетоны из ряда: ацетон, или метилэтилкетон; нефтяной растворитель из ряда: бензин, или керосин, или нефть; эфир, например тетрагидрофуран; галогензамещенный углеводород, например хлороформ. Затем

полученную смесь перемешивают со скоростью 5-20 об/мин при температуре, не превышающей температуру ее отверждения, и при ультразвуковом воздействии на нее. Полученный модификатор для приготовления наноструктурированных композитных материалов, включающий углеродные нанотрубки и среду, в которой они содержатся - вышеуказанный органический растворитель, представляет собой устойчивую дисперсию, не содержащую поверхностно-активных веществ, с высоким содержанием нанотрубок и имеющую длительный срок хранения в стабильном состоянии, при котором она пригодна к использованию. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 6 пр.

(56) (продолжение):

Химия, 1973, с. 246.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 32/174 (2017.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 32/174 (2018.02); *C01B 2202/28* (2018.02); *B82B 1/008* (2018.02); *B82B 3/0033* (2018.02); *B82Y 30/00* (2018.02)

(21)(22) Application: **2016149664**, 16.12.2016(24) Effective date for property rights:
16.12.2016Registration date:
03.08.2018

Priority:

(22) Date of filing: 16.12.2016

(43) Application published: 19.06.2018 Bull. № 17

(45) Date of publication: 03.08.2018 Bull. № 22

Mail address:

630055, g. Novosibirsk-55, a/ya 39, OOO MNTSTE,
dlya Maryasovoj O.N.

(72) Inventor(s):

**Predtechenskij Mikhail Rudolfovich (RU),
Sajk Vladimir Oskarovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

MCD Technologies S.a.r.l. (LU)(54) **MODIFIER FOR PREPARING NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIALS AND METHOD FOR PRODUCING MODIFIER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the manufacture of nanostructured composite materials. Single-walled, double-walled or multi-walled carbon nanotubes are mixed with an organic solvent in a high-speed stirrer at a speed of 1,000–4,000 rpm and constant cooling. As an organic solvent, alcohol from the series: ethanol, or propanol, or isopropanol, or ethylene glycol; ketones from the series: acetone, or methyl ethyl ketone; petroleum solvent from the series: gasoline, or kerosene, or naphtha; ether, for example tetrahydrofuran; halogenated hydrocarbon, for example chloroform. Then the obtained mixture is stirred at a

speed of 5–20 rpm at a temperature not exceeding the temperature of its curing and with ultrasonic action on it. Resulting modifier for the preparation of nanostructured composite materials, including carbon nanotubes and the medium in which they are contained – the above-mentioned organic solvent, is a stable dispersion that does not contain surfactants, with a high content of nanotubes and has a long shelf life in a stable state at which it is usable.

EFFECT: modifier for the preparation of nanostructured composite materials and a method for producing a modifier are proposed.

15 cl, 6 ex

Изобретение относится к модификаторам, содержащим в своем составе углеродные нанотрубки, и технологиям получения таких модификаторов. Изобретение может использоваться в различных отраслях промышленности для получения наноструктурированных композиционных материалов с углеродными нанотрубками в качестве наполнителя.

При приготовлении композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки (далее УНТ) в качестве наполнителя, возникает проблема их введения в материал матрицы, обусловленная тем, что нанотрубки имеют тенденцию к агломерации. По этой причине довольно часто УНТ вводят в материал матрицы в форме их дисперсии в жидкой среде. Как правило, стабильные дисперсии УНТ в жидких органических или водных средах получают с использованием различных стабилизаторов, таких как, например, поверхностно-активные вещества.

Например известна водная дисперсия УНТ, получаемая с использованием натриевой соли сульфенированного производного нафталина и аэросила в качестве поверхностно-активного вещества и стабилизирующей добавки соответственно [Патент РФ №2494961, МПК C01B 31/02]. Однако данная дисперсия имеет достаточно узкий потенциальный диапазон применений и может использоваться только в качестве модифицирующей добавки для строительных материалов и не может претендовать на использование в композитных материалах из-за необходимости удаления из нее воды, поверхностно-активного вещества и стабилизирующей добавки в процессе приготовления композитных материалов.

Также известна гелеобразная дисперсия с концентрацией УНТ порядка 2 масс. %, полученная механической обработкой УНТ с ионными жидкостями с дальнейшим центрифугированием этой смеси с целью удаления избытка ионной жидкости [Патент США №7531114, МПК B05D 1/12, C01B 31/02, H01B 1/00, H01B 1/12].

Основным недостатками упомянутой гелеобразной дисперсии является относительно низкая концентрация углеродных нанотрубок, что подтверждается отделением избытка ионной жидкости в процессе центрифугирования. Данный факт свидетельствует о непределенном насыщении дисперсии углеродными нанотрубками и наличии потенциала для увеличения их концентрации.

Известна дисперсия УНТ в водном растворе додецилсульфата натрия, полученная смешиванием раствора додецилсульфата натрия в воде с УНТ при периодическом воздействии на полученную смесь ультразвуком [Патент США №7999028 МПК C01B 31/00, C08K 3/04, B82Y 35/00, B01J 8/16]. Эта дисперсия может храниться до трех месяцев без потери своих свойств и использоваться в качестве калибровочного раствора и как модификатор для приготовления полимерных и других нанокомпозитов.

Эта дисперсия и способ ее получения приняты за прототип изобретения.

Недостатками прототипа, как модификатора для приготовления композиционных материалов, является содержание в нем поверхностно-активных веществ, которые в ряде случаев отрицательно влияют на качество получаемых композиционных материалов. Чтобы этого избежать, желательно, максимально снизить, а лучше - полностью исключить наличие поверхностно-активных веществ в модификаторе. Также недостатками прототипа являются низкое содержание в нем УНТ и непродолжительное время его хранения без ухудшения свойств.

Изобретение решает задачу создания модификатора в форме устойчивой дисперсии УНТ, не содержащей поверхностно-активных веществ, с повышенным содержанием УНТ и имеющей длительный срок хранения в стабильном состоянии, при котором она пригодна к использованию.

Поставленная задача решается тем, что предлагается модификатор для приготовления композиционных материалов, который включает в себя УНТ и среду, в которой они содержатся, - органический растворитель, причем модификатор получен путем смешивания углеродных нанотрубок с органическим растворителем в высокооборотной мешалке при скорости 1000-4000 об/мин и постоянном охлаждении и дальнейшего перемешивания полученной смеси со скоростью 5-20 об/мин при температуре, не превышающей температуру отверждения названной смеси, и при ультразвуковом воздействии на нее.

УНТ образуют в объеме модификатора объемную сетчатую структуру.

Модификатор может содержать одностенные или двустенные, или многостенные УНТ, или их различные комбинации.

Органическим растворителем может быть растворитель из ряда спиртов, например этанол, или пропанол, или изопропанол, или этиленгликоль, или кетонов, например ацетон, или метилэтилкетон, или галогензамещенных углеводородов, например хлороформ, или нефтяных растворителей, например бензин, или керосин, или нафта, или хлор или эфиров, например тетрагидрофуран.

Также поставленная задача решается тем, что предлагается способ получения модификатора для приготовления наноструктурированных композитных материалов, в соответствии с которым органический растворитель и углеродные нанотрубки смешивают в высокооборотной мешалке при скорости 1000-4000 об/мин и постоянном охлаждении, и затем перемешивают полученную смесь со скоростью 5-20 об/мин при температуре, не превышающей температуру отверждения названной смеси, и при ультразвуковом воздействии на нее.

При получении модификатора могут использоваться одностенные или двустенные, или многостенные УНТ, или их различные комбинации.

В качестве органического растворителя могут использоваться растворитель из ряда: спиртов, например этанол, или пропанол, или изопропанол, или этиленгликоль; или кетонов, например ацетон, или метилэтилкетон; или галогензамещенных углеводородов, например хлороформ; или нефтяных растворителей, например бензин, или керосин, или нафта, или хлор; или эфиров, например тетрагидрофуран.

Предлагаемый модификатор получают согласно следующему.

Органический растворитель помещают вместе с УНТ в сосуд и охлаждают до температуры, например, не превышающей 0°C, с помощью системы внешнего охлаждения, представляющей собой жидкостную охлаждающую баню, и затем их механически перемешивают между собой со скоростью 1000-4000 об/мин в течение, например, 20 мин. В результате охлаждения повышается вязкость органического растворителя и полученной смеси в целом.

Далее механически перемешанную смесь охлаждают до температуры ее отверждения, при постоянном перемешивании со скоростью 5-20 об/мин и воздействуя на нее ультразвуком. Мощность ультразвука должна быть такой, что те участки смеси, которые попадают под его воздействие, становились жидкими. Иные участки смеси, на которые ультразвук не воздействует, имеют температуру отверждения и поэтому затвердевают. Полностью смесь затвердеть не может, так как она постоянно перемешивается, в результате чего твердые участки становятся жидкими и наоборот. При такой обработке вязкость органического растворителя выше, чем при комнатной температуре, а агломераты УНТ разбиваются перемешиванием и не успевают заново агломерироваться из-за высокой вязкости растворителя. Таким образом, УНТ распределяются в объеме смеси.

Локальное воздействие ультразвука на охлажденный органический растворитель разогревает его, снижая вязкость до нескольких сП, что позволяет диспергировать агломераты углеродных нанотрубок до индивидуальных и тонких пучков из них. При постоянном перемешивании смеси со скоростью 5-20 об/мин разогретые ее области снова охлаждаются, а УНТ остаются распределенными в объеме растворителя. Вследствие высокой вязкости, обусловленной концентрацией ОУНТ, состояние получаемой дисперсии отличается стабильностью при нагревании ее до комнатной температуры.

Полученный таким образом модификатор представляет собой стекловидную массу черного цвета. УНТ образуют в его объеме структуру, похожую на трехмерную сетку. После нагревания его до комнатной температуре эта структура сохраняется.

Модификатор может храниться долгое время, не меняя своих свойств.

Поскольку в его получении не участвуют никакие дополнительные вещества, он может использоваться для приготовления любых композиционных материалов, не снижая их качества.

Ниже приводятся примеры конкретного выполнения описанного модификатора.

Для процессов диспергирования и растворения углеродного материала в жидкой среде используют многофункциональный аппарат серии «Волна» на 50-100% мощности с постоянным перемешиванием 5-20 об/мин. Аппарат содержит в своем составе электронный генератор мощностью 400 ВА в металлическом корпусе и полуволновую колебательную систему из титанового сплава с диаметром штока 10 мм. Частота ультразвуковых колебаний - 22 кГц и интенсивность ультразвукового воздействия не менее 10 Вт/см².

Обработку смеси органического растворителя и углеродных нанотрубок ультразвуком проводят, используя систему внешнего охлаждения, представляющей собой жидкостную охлаждающую баню, в которую помещают сосуд с органическим растворителем и углеродными нанотрубками.

Концентрацию углеродных нанотрубок контролируют путем записи спектров оптического поглощения на спектрофотометре МС 122, предназначенном для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей спектра от 190 до 1100 нм (UV-VIS-NIR спектрофотометр). Для этого полученную дисперсию углеродных нанотрубок разбавляют глицерином. Для записи спектров оптического поглощения водных растворов используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути 0.1 мм.

Пример 1

В стеклянный стакан емкостью 100 мл помещают 0.5 г одностенных УНТ, характеризующихся внешним диаметром 1.6 ± 0.5 нм и длиной 1-5 мкм, и добавляют 50 г этанола. Далее стакан помещают в жидкостную охлаждающую баню, под действием которой происходит охлаждение смеси до температуры не выше 0°C и вязкости этанола 10^3 сП и перемешивают со скоростью 1000-4000 об/мин в течение 20 минут. Не вынимая стакан из сосуда с охлаждающей баней, на смесь в течение 20 минут воздействуют ультразвуком с плотностью энергии воздействия 2 кВт·ч/л при постоянном перемешивании со скоростью 10 об/мин.

В результате получают однородную стекловидную массу черного цвета. Масса представляет собой дисперсию пучков и индивидуальных УНТ, которые совместно распределены в этаноле.

Для контроля концентрации УНТ полученную дисперсию в количестве 0.5 г разбавляют 4,5 г глицерина. Определено, что в данной дисперсии содержание компонентов следующее: УНТ - 1%, этанол - 99%.

Полученный модификатор не разрушается, сохраняя свою форму при хранении при комнатной температуре. При хранении модификатора в течение 6 мес его свойства не изменились.

Пример 2

5 В стеклянный стакан емкостью 100 мл помещают 0.5 г одностенных УНТ, характеризующихся внешним диаметром 1.6 ± 0.5 нм и длиной 1-5 мкм, и добавляют 50 г нефраса. Далее стакан помещают в жидкостную охлаждающую баню, под действием которой происходит охлаждение смеси до температуры не выше 0°C и вязкости нефраса 10^4 сП и перемешивают со скоростью 1000-4000 об/мин в течение 20 минут. Не вынимая
10 стакан из сосуда с охлаждающей баней, на смесь в течение 20 минут воздействуют ультразвуком с плотностью энергии воздействия 2.6 кВт·ч/л при постоянном перемешивании со скоростью 5 об/мин.

В результате получают однородную стекловидную массу черного цвета. Масса представляет собой дисперсию пучков и индивидуальных УНТ, которые совместно
15 распределены в нефрасе.

Для контроля концентрации УНТ полученную дисперсию в количестве 0.5 г разбавляют 4,5 г глицерина.

В данной дисперсии содержание компонентов следующее: УНТ - 1%, нефрас - 99%.

Полученный модификатор долго не разрушается, сохраняя свою форму при хранении
20 модификатора при комнатной температуре. В течение 6 мес хранения модификатора его свойства не изменились.

Пример 3

В стеклянный стакан емкостью 100 мл помещают 1 г одностенных и двустенных
25 УНТ, характеризующихся внешним диаметром 2.1 ± 0.5 нм и длиной 1-5 мкм, и добавляют 25 г этанола. Далее стакан со смесью помещают в жидкостную охлаждающую баню, под действием которой происходит охлаждение смеси до температуры не выше 0°C и вязкости этанола 10^3 сП. Не вынимая стакан из сосуда с охлаждающей баней, на смесь в течение 45 минут воздействуют ультразвуком с плотностью энергии 4.2 кВт·ч/л при
30 постоянном перемешивании со скоростью 15 об/мин.

В результате получают черную однородную стекловидную массу. При повышении температуры она не меняет своих свойств. Масса представляет собой дисперсию пучков и индивидуальных УНТ, которые совместно распределены в этаноле.

Для контроля концентрации УНТ получившуюся дисперсию в количестве 0.5 г
35 разбавляют 4,5 г. В данной дисперсии содержание компонентов следующее: УНТ - 4%, этанол - 96%.

Полученный модификатор не разрушается, сохраняя свою форму при хранении его при комнатной температуре. При хранении модификатора в течение 6 мес его свойства не изменились.

Пример 4

40 В стеклянный стакан емкостью 100 мл помещают 4 г одностенных УНТ, характеризующихся внешним диаметром 1.6 ± 0.5 нм и длиной 1-5 мкм, и добавляют 140 г хлороформа. Далее стакан со смесью помещают в жидкостную охлаждающую баню, под действием которой происходит охлаждение смеси до температуры не выше 0°C и вязкости хлороформа 10^2 сП. Не вынимая стакан из сосуда с охлаждающей баней, на смесь воздействуют ультразвуком с плотностью энергии воздействия 2.6 кВт·ч/л в течение 20 минут при постоянном помешивании со скоростью 20 об/мин.

В результате получают черную однородную стекловидную массу. При повышении

температуры она не меняет своих свойств. Масса представляет собой дисперсию пучков и индивидуальных УНТ, которые совместно распределены в хлороформе.

Для контроля концентрации УНТ получившуюся дисперсию в количестве 0.5 г разбавляют 4,5 г глицеринат В данной дисперсии содержание компонентов следующее:
5 УНТ - 2.8%, хлороформ - 97.2%.

Полученный модификатор не разрушается, сохраняя свою форму в условиях хранения при комнатной температуре. При хранении модификатора в течение 6 мес его свойства не изменились.

Пример 5

10 В стеклянный стакан емкостью 100 мл помещают 0,25 г одностенных УНТ, характеризующихся внешним диаметром 1.6 ± 0.5 нм и длиной 1-5 мкм, и добавляют 25 г этиленгликоля. Далее стакан со смесью помещают в жидкостную охлаждающую баню, под действием которой происходит охлаждение смеси до температуры не выше
15 0°C и вязкости этиленгликоля 10^3 сП. Не вынимая стакан из сосуда с охлаждающей баней, на смесь воздействуют ультразвуком с плотностью энергии воздействия 2.6 кВт·ч/л в течение 20 минут при постоянном помешивании со скоростью 10 об/мин.

В результате получают черную однородную стекловидную массу. При повышении температуры массы она не меняет своих свойств. Масса представляет собой дисперсию пучков и индивидуальных УНТ, которые совместно распределены в этиленгликоле.

20 Для контроля концентрации углеродных нанотрубок получившуюся дисперсию в количестве 0.5 г разбавляют 4,5 г глицерина. В данной дисперсии содержание компонентов следующее: УНТ - 1%, этиленгликоль - 99%.

Полученный модификатор не разрушается, сохраняя свою форму в условиях хранения при комнатной температуре. При хранении модификатора в течение 6 мес его свойства
25 не изменились.

Пример 6

30 В стеклянный стакан емкостью 100 мл помещают 0,25 г многостенных УНТ, характеризующихся внешним диаметром 1.6 ± 0.5 нм и длиной 1-5 мкм, и добавляют 25 г этиленгликоля. Далее стакан со смесью помещают в жидкостную охлаждающую баню, под действием которой происходит охлаждение смеси до температуры не выше
35 0°C и вязкости этиленгликоля 10^3 сП. Не вынимая стакан из сосуда с охлаждающей баней, на смесь воздействуют ультразвуком с плотностью энергии воздействия 3,2 кВт·ч/л в течение 20 минут при постоянном помешивании со скоростью 5 об/мин.

В результате получают черную однородную стекловидную массу. При повышении температуры массы она не меняет своих свойств. Масса представляет собой дисперсию многостенных УНТ, которые распределены в этиленгликоле.

40 Для контроля концентрации УНТ получившуюся дисперсию в количестве 0.5 г разбавляют 4,5 г глицерина. В данной дисперсии содержание компонентов следующее: МУНТ - 1%, этиленгликоль - 99%.

Полученный модификатор не разрушается, сохраняя свою форму в условиях хранения при комнатной температуре. При хранении модификатора в течение 6 мес его свойства
45 не изменились.

(57) Формула изобретения

1. Модификатор для приготовления наноструктурированных композитных материалов, включающий углеродные нанотрубки и среду, в которой они содержатся, отличающийся тем, что средой является органический растворитель и он получен путем смешивания углеродных нанотрубок с органическим растворителем в высокооборотной

мешалке при скорости 1000-4000 об/мин и постоянном охлаждении и дальнейшего перемешивания полученной смеси со скоростью 5-20 об/мин при температуре, не превышающей температуру отверждения названной смеси, и при ультразвуковом воздействии на нее.

5 2. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки образуют в его объеме сетчатую структуру.

3. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что он включает одностенные, и/или двустенные, и/или многостенные углеродные нанотрубки.

10 4. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что органическим растворителем является спирт из ряда: этанол, или пропанол, или изопропанол, или этиленгликоль.

5. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что органическим растворителем являются кетоны из ряда: ацетон или метилэтилкетон.

6. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что органическим растворителем является нефтяной растворитель из ряда: бензин, или керосин, или нафта.

15 7. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что органическим растворителем является эфир, например тетрагидрофуран.

8. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что органическим растворителем является галогензамещенный углеводород, например хлороформ.

9. Способ получения модификатора для приготовления наноструктурированных композитных материалов, включающий смешивание углеродных нанотрубок с жидкой 20 средой и ультразвуковое воздействие на полученную смесь, отличающийся тем, что жидкой средой является органический растворитель, а углеродные нанотрубки смешивают с органическим растворителем в высокооборотной мешалке при скорости 1000-4000 об/мин и постоянном охлаждении, после чего полученную смесь 25 перемешивают со скоростью 5-20 об/мин при температуре, не превышающей температуру отверждения названной смеси, и при ультразвуковом воздействии на нее.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что органическим растворителем является спирт из ряда: этанол, или пропанол, или изопропанол, или этиленгликоль.

30 11. Способ по п. 9, отличающийся тем, что органическим растворителем являются кетоны из ряда: ацетон или метилэтилкетон.

12. Способ по п. 9, отличающийся тем, что органическим растворителем является нефтяной растворитель из ряда: бензин, или керосин, или нафта.

13. Способ по п. 9, отличающийся тем, что органическим растворителем является эфир, например тетрагидрофуран.

35 14. Способ по п. 9, отличающийся тем, что органическим растворителем является галогензамещенный углеводород, например хлороформ.

15. Способ по п. 9, отличающийся тем, что используют одностенные, или двустенные, или многостенные углеродные нанотрубки.

40

45