

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **024552**(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2016.09.30**

**(21)** Номер заявки  
**201401314**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2012.12.21**

**(51)** Int. Cl. **C08J 3/205** (2006.01)  
**C08J 3/28** (2006.01)  
**G01N 15/06** (2006.01)  
**B82B 3/00** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**B01F 3/12** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОСУСПЕНЗИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА**

---

**(31)** 2012124228

**(32)** 2012.06.13

**(33)** RU

**(43)** 2015.03.31

**(86)** PCT/RU2012/001092

**(87)** WO 2013/187794 2013.12.19

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА" (МГТУ  
ИМ. Н.Э. БАУМАНА) (RU)**

**(72)** Изобретатель:

**Тарасов Владимир Алексеевич,  
Степанищев Николай Алексеевич,  
Степанищев Алексей Николаевич,  
Назаров Николай Григорьевич,  
Копыл Николай Иванович,  
Алямовский Андрей Иванович,  
Нелюб Владимир Александрович,  
Буянов Иван Андреевич, Чуднов Илья  
Владимирович, Бородулин Алексей  
Сергеевич (RU)**

**(56)** RU-C2-2415884  
RU-C1-2400462  
US-A1-20040198887  
SU-A1-1500917  
SU-A1-179079

**(57)** Изобретение относится к области изготовления полимерных нанокompозитов на реактопластичном связующем для космических, авиационных, строительных и других конструкций (стеклопластиков, углепластиков, органоластиков и др.). Задачей изобретения является повышение прочности нанокompозита за счет оптимизации времени диспергирования углеродных нанотрубок в связующем с целью достижения максимальной степени диспергирования углеродных нанотрубок. В способе приготовления наносuspензии для изготовления полимерного нанокompозита, включающем введение углеродных нанотрубок в состав реактопластичного связующего при ультразвуковом воздействии, с учетом соответствия степени диспергирования углеродных нанотрубок интенсивности окраски наносuspензии диспергирование производят с одновременной фоторегистрацией наносuspензии, по изменению интенсивности окраски вычисляют нормированную степень диспергирования наночастиц и прекращают ультразвуковое воздействие при достижении ею значения в диапазоне 0,9-0,99.

**B1****024552****024552****B1**

### **Область техники**

Изобретение относится к области изготовления полимерных нанокомпозитов на реактопластичном связующем для космических, авиационных, строительных и других конструкций (стеклопластиков, углепластиков, органопластиков и др.).

### **Уровень техники**

Введение в состав полимерного, например полиэфирного, связующего нанокомпозита углеродных нанотрубок (УНТ), образуя таким образом наносuspензию для изготовления нанокомпозита, существенно повышает прочностные свойства изделий. Причем оптимальная концентрация и равномерное распределение УНТ в связующем играют определяющую роль.

Известны способы приготовления наносuspензии при изготовлении нанокомпозита. Например, для равномерного распределения заранее определенного количества УНТ по объему связующего применяют специальные мешалки с лопастями и камерами прессования с применением также ионизации наночастиц (патент РФ № 2301771, МПК В82В 3/00, опубликовано 27.06.2007).

Наиболее близким техническим решением является способ изготовления композита "полимер/углеродные нанотрубки" (патент РФ № 2400462, МПК С07С 1/00, В82В 1/00, опубликовано 27.09.2010), в котором для равномерного распределения наночастиц применяют ультразвуковое (УЗ) воздействие на смесь. Ультразвуковое воздействие обеспечивает разрушение агломератов из УНТ и равномерное распределение агломератов все меньшей степени (размера) по объему наносuspензии, однако определение времени диспергирования УНТ в данном способе не предусмотрено. Недостаточное время обработки не обеспечивает равномерности распределения наночастиц, а при продолжительном процессе диспергирования начинаются процессы разрушения УНТ, рвутся наиболее длинные из них, что приводит к уменьшению прочности изготавливаемого композита.

### **Раскрытие изобретения**

Задачей изобретения является повышение прочности нанокомпозита за счет оптимизации времени диспергирования УНТ в связующем с целью достижения максимальной степени диспергирования УНТ.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе приготовления наносuspензии для изготовления полимерного нанокомпозита, включающем введение углеродных нанотрубок в состав реактопластичного связующего при ультразвуковом воздействии, с учетом соответствия степени диспергирования углеродных нанотрубок интенсивности окраски наносuspензии, диспергирование производят с одновременной фоторегистацией наносuspензии, по изменению интенсивности окраски вычисляют нормированную степень диспергирования наночастиц и прекращают ультразвуковое воздействие при достижении ею значения в диапазоне 0,9-0,99.

### **Перечень чертежей**

На фиг. 1 приведен пример графической зависимости НСД УНТ от времени обработки. На фиг. 2 показаны фото УНТ в исходном состоянии (агломерированном) и после диспергирования.

### **Осуществление изобретения**

Установлено, что степень диспергирования наночастиц УНТ при заданной концентрации УНТ соответствует интенсивности окраски наносuspензии, изменяющейся по мере проведения процесса диспергирования при УЗ воздействии. Наилучшие прочностные свойства композит получает в том случае, когда разрушены все агломераты и УНТ равномерно распределены по объему связующего. В этом случае интенсивность окраски наносuspензии принимает максимальное установившееся значение для конкретного соотношения УНТ и связующего, и при дальнейшем воздействии ультразвука не меняется. Определим, что в этом случае наносuspензия имеет нормированную степень диспергирования (НСД), равную 1 (единице). Введение параметра НСД (пропорциональной интенсивности окраски наносuspензии) позволяет оценивать и сравнивать степень диспергирования наносuspензии с самыми разными концентрациями УНТ, поскольку конкретные значения интенсивностей окраски будут различаться и порой весьма существенно. Сразу после введения УНТ в связующее степень диспергирования равна нулю, поскольку вводятся УНТ в виде агломерата, и при смешивании со связующим в условиях УЗ воздействия НСД изменяется от нуля до определенного значения.

По мере деагломерирования и равномерного распределения частиц в связующем происходит изменение интенсивности окраски наносuspензии от прозрачного состояния, через постепенное помутнение до достижения интенсивностью окрашивания установившегося значения. Установившийся уровень интенсивности достигается при определенном времени обработки, при превышении которого уже либо не происходит разрушения остающихся агломератов, либо все наночастицы УНТ распределены равномерно (агломераты в наносuspензии в этом случае отсутствуют). Продолжение процесса УЗ воздействия сверх этого значения бесполезно с точки зрения достижения лучшего диспергирования и вредно с точки зрения сохранности УНТ, которые при длительном УЗ воздействии могут нарушать свою целостность.

Указанный способ реализуют следующим образом.

После предварительного полученной оптимальной концентрации УНТ в связующем, в качестве которого выбрано полиэфирное, необходимое количество УНТ вводят в жидкотекучее реактопластичное связующее нанокомпозита. После предварительного ручного (или механического) перемешивания УНТ со связующим в смесь вводят УЗ излучатель, подают напряжение на УЗ генератор. УЗ обработка образую-

щейся наносуспензии происходит с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах не менее 15-20 квт/м<sup>2</sup>.

При этом ведут фотосъемку (или видеосъемку) направленной камерой через прозрачную стенку сосуда, в котором проводят процесс смешивания УНТ. Обработку изображений по интенсивности окраски и вычисление значений НСД ведут с помощью компьютерной программы "Image Analysis - Media Cybernetics - Image Pro Plus 6.0". Кадры фоторегистрации выбирают с периодичностью 1-4 с для того, чтобы полученные значения НСД позволяли построить кривую их изменения достаточно адекватно, учитывая, что время диспергирования наносуспензии, как показывает практика, составляет примерно от 10 до 20-30 с.

По мере диспергирования УНТ интенсивность окраски (цвет - серо-черный) наносуспензии возрастает, стремясь к определенному установившемуся значению, соответствующему полному диспергированию нанотрубок в связующем. Это состояние характеризуется полным отсутствием агломератов и на графике зависимости НСД наночастиц от времени обработки соответствует НСД=1.

Все промежуточные значения НСД лежат в пределах от 0 до 1. Графики строят для параметра НСД, поскольку конкретные значения интенсивности окрашивания для каждой наносуспензии будут индивидуальны, и анализировать график таких индивидуальных интенсивностей будет значительно сложнее.

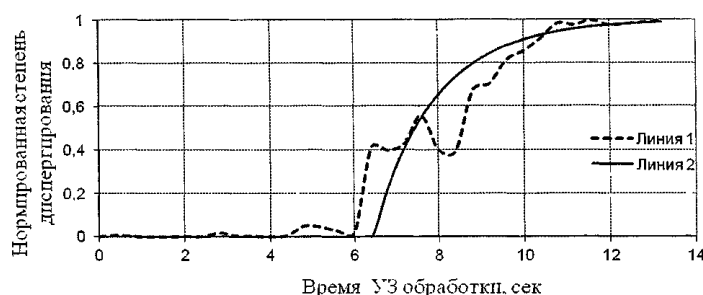
На фиг. 1 показан график изменения НСД реального процесса диспергирования, причем линия 1 соответствует экспериментальным данным, полученным на основе фоторегистрации, а линия 2 - сглаженная аппроксимация экспериментальной кривой. Исходя из вышеизложенного, для данного примера необходимое время УЗ обработки, при котором значение НСД наночастиц достигает значения, близкого к единице, соответствует 12-14 с, а время начала массового деагломерирования УНТ составляет 6,4 с. Отсюда следует вывод, что можно достаточно точно задать время УЗ-обработки, соответствующее достижению интенсивностью заранее заданного значения. Для производственных целей определены пределы таких значений в интервале 0,9-0,99.

Необходимо отметить, что данный способ позволяет нивелировать параметры УЗ воздействия, которые могут менять форму графика и смещать его по времени.

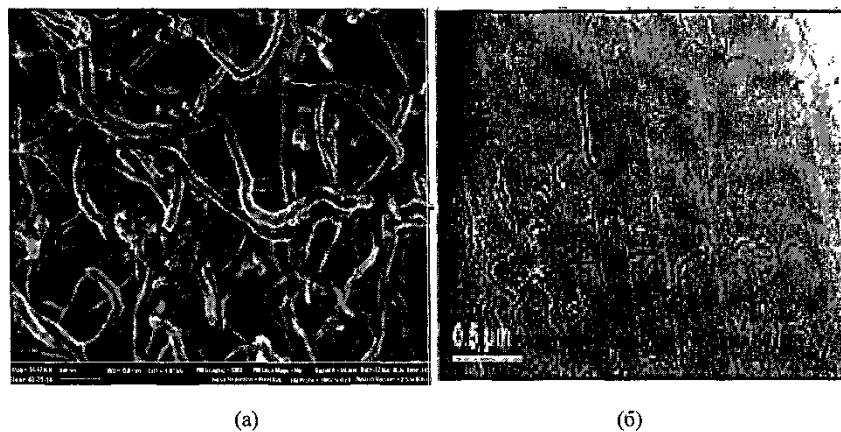
На фиг. 2(а) показаны углеродные нанотрубки в исходном состоянии (агломерированные) (НСД=0), и на фиг. 2(б) - нанотрубки, равномерно распределенные в жидкотекучем связующем, здесь НСД практически равна (очень близка) единице.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ приготовления наносуспензии для изготовления полимерного нанокомпозита, включающий введение углеродных нанотрубок в состав реактопластичного связующего и диспергирование при ультразвуковом воздействии, отличающийся тем, что диспергирование проводят с одновременной фоторегистрацией изменения интенсивности окраски наносуспензии и при достижении значений интенсивности окраски, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования в диапазоне 0,9-0,99, ультразвуковое воздействие прекращают, при этом нормированную степень диспергирования определяют предварительно.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---