

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

024552  
B1

B1

024552

### **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 наносус펜зию для изготовления нанокомпозита, существенно повышает прочностные свойства изделий. Причем оптимальная концентрация и равномерное распределение УНТ в связующем играют определяющую роль.

Известны способы приготовления наносуспензии 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 B82B 3/00, опубликовано 27.06.2007).

Наиболее близким техническим решением является способ изготовления композита "полимер/углеродные нанотрубки" (патент РФ № 2400462, МПК C07C 1/00, B82B 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 наносуспензии, 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 наносуспензии для изготовления полимерного нанокомпозита, включающем введение углеродных нанотрубок в состав реактопластичного связующего при ультразвуковом воздействии, с учетом соответствия степени диспергирования углеродных нанотрубок интенсивности окраски наносуспензии, диспергирование производят с одновременной фоторегистрацией наносуспензии, 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 наносуспензии, 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 наносуспензии принимает максимальное установившееся значение для конкретного соотношения УНТ и связующего, и при дальнейшем воздействии ультразвука не меняется. Определим, что в этом случае наносуспензия имеет нормированную степень диспергирования (НСД), равную 1 (единице). Введение параметра НСД (пропорциональной интенсивности окраски наносуспензии) позволяет оценивать и сравнивать степень диспергирования наносуспензии 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 наносуспензии от прозрачного состояния, через постепенное помутнение до достижения интенсивностью окрашивания установленного 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 наносуспензии 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 предварительно полученной оптимальной концентрации УНТ в связующем, в качестве которого выбрано полиэфирное, необходимое количество УНТ вводят в жидкотекущее 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.

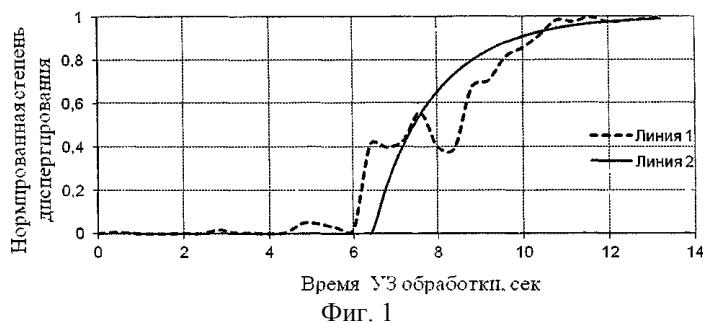
На фиг. 1 показан график изменения НСД реального процесса диспергирования, причем линия 1 соответствует экспериментальным данным, полученным на основе фоторегистрации, а линия 2 - сглаженная аппроксимация экспериментальной кривой. Исходя из вышеизложенного, для данного примера необходимое время УЗ обработки, 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.

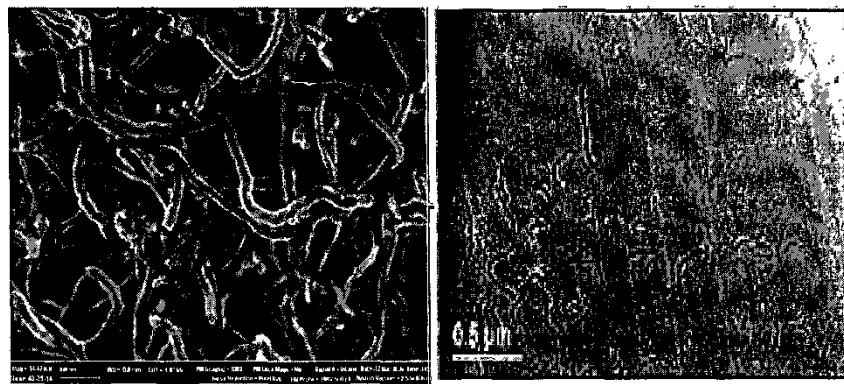
На фиг. 2(а) показаны углеродные нанотрубки в исходном состоянии (агломерированные) (НСД=0), и на фиг. 2(б) - нанотрубки, равномерно распределенные в жидкотекущем связующем, здесь НСД практически равна (очень близка) единице.

#### 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



(a)

(б)

Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПО  
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2