

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2020-600

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C08J 3/215 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.11.2020**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.05.2022**
(Věstník č. 20/2022)

(71) Přihlašovatel:
AG CHEMI GROUP s.r.o., Praha 6, Liboc, CZ

(72) Původce:
prof. Alexander Dmitrievich Pogrebnjak, Dr.Sc.,
40034 Sumy, UA
Stanislav Viktorovich Marchenko, Ph.D., 40030
Sumy, UA

(74) Zástupce:
Rott, Růžička & Guttman a spol., Vyskočilova
1566, 140 00 Praha 4, Michle

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob výroby kompozitního materiálu na
bázi polymeru a uhlíkových nanotrubic**

(57) Anotace:
Popisuje se způsob výroby kompozitního materiálu na bázi polymeru modifikací granulovaného polymeru uhlíkovými nanotubicemi. Kompozitní materiál se získá rozprašováním roztoku polymeru s jedностěnnými uhlíkovými nanotubicemi v nízkovroucím rozpouštědle v poměru 10:1:100 na identický granulovaný polymer, který je pomocí odstředivého míchače uveden do fluidního stavu, aby došlo k rovnoměrnému rozložení nanotrubic na povrch polymeru. Výrobek lze díky zvýšené elektrické vodivosti aplikovat v elektronice, a díky vysoké tepelné vodivosti a pevnosti materiálu také v průmyslu.

Způsob výroby kompozitního materiálu na bázi polymeru a uhlíkových nanotrubic

Oblast techniky

5

Tento vynález se týká způsobu výroby kompozitů modifikací granulovaného polymeru (polykarbonátu) uhlíkovými nanotrubicemi.

10

Dosavadní stav techniky

Doposud známé technologie nám umožňují modifikovat polymery přidáváním uhlíkových nanotrubic za účelem zvýšení elektrické a tepelné vodivosti a zároveň zvýšení pevnosti materiálu pro použití např. v akumulacích bateriích, funkční elektronice, solárních článcích, filmech, potrubích a autodílech. Tyto technologie však neumožňují získat vysokou objemovou a povrchovou elektrickou vodivost v konečném produktu modifikací polymeru s ultra-nízkou koncentrací nanotrubic a poskytnutím nízkého perkolačního prahu pro elektricky vodivé plnivo v polymerním médiu. Ruský patent 2490204 (2013-08-20) popisuje způsoby výroby nanokompozitů na bázi polyolefinů a jedностěnných uhlíkových nanotrubic (single-walled carbon nanotubes, SWCNT), předběžně mechanicky rozmělněných ve vodě s přídavkem ve vodě rozpustného polymeru a dispergovaných ultrazvukem, s vysokou koncentrací SWCNT do 0,5 % hm. Přitom se do nádoby s granulami polyolefinu nalévá SWCNT v tekutém prostředí a intenzivně se protřepává, což však může vést k jejich nedostatečně rovnoměrnému rozložení na povrchu polymeru.

25 Předkládaná technologie tento problém řeší. Tento způsob umožňuje získávat polymery se zvýšenou elektrickou vodivostí a pevností při ultra nízké koncentraci rovnoměrně distribuovaných deaglomerovaných SWCNT a nízkém perkolačním prahu.

30

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje novou technologii způsobu výroby kompozitního materiálu na bázi polymeru modifikovaného nanotrubicemi. Jedná se o způsob výroby kompozitního materiálu rozprašováním roztoku polymeru (polykarbonátu) s SWCNT v nízkovroucím rozpouštědle v poměru 10:1:100 na identický granulovaný polymer s následným chaotickým pohybem granulí ve fluidním stavu v prouděch vzduchu během provozu odstředivého míchače, což vytváří podmínky pro rovnoměrné rozložení SWCNT na povrchu polymeru. Způsob spočívá v tom, že granule polymeru, které mají být zpracovány, se převádějí do fluidního stavu pomocí odstředivého míchače. Odstředivé kolo na dně míchače při rychlosti 10000 ot/min umožňuje turbulentní distribuci granulí v objemu. Plnění reaktoru má zajistit redistribuci granulí ve fluidním stavu v objemu, a současně musí být množství granulí co největší pro minimalizaci ztrát roztoku při rozprašování.

45 Následně se přidává předem připravený roztok obsahující prášek identického polymeru, dispergované nanotrubice a nízkovroucí rozpouštědlo.

Po mechanickém promíchání roztoku nebo současně s ním je výsledná směs ošetřena ultrazvukem v nádobě s ochlazovanými stěnami. Snížení viskozity roztoku v důsledku kavitace a jeho ohřátí v důsledku zvýšení teploty emitoru umožňuje zničit aglomeráty a rovnoměrně distribuovat nanotrubice v celém objemu. Nucené chlazení stěn nádoby snižuje viskozitu roztoku a předchází re-aglomeraci.

Připravený roztok vstupuje do pneumatického rozprašovače, který je nainstalován v horní části směšovacího reaktoru.

55

Během provozu reaktoru se připravený roztok epizodicky vstřikuje na granule pohybující se v objemu míchače. Přítomnost aerosolu obsahujícího suspenzi roztoku polymeru s deaglomerovanými nanotubicemi v nízkovroucím rozpouštědle, stejně jako chaotický pohyb vznesených granulí ve vzduchových tocích během provozu odstředivého mixéru vytváří podmínky pro rovnoměrné usazení roztoku na granulích.

Faktory vysvětlující rovnoměrnost rozložení dispergovaných SWCNT na povrchu granulí: vysoká rychlost pohybu granulí, jejich chaotická rotace v mixéru v důsledku nepravidelného tvaru, dodatečná dispergace v důsledku tvorby aerosolu roztoku, depozice z plynné fáze na pohybující se granule vytváří střížné síly, což také přispívá k destrukci aglomerátů, přítomnost nízkovroucího rozpouštědla a vysoká průtoková rychlost umožňuje okamžité odpařování dichlorethanu (dichlormethanu) z povrchu granulí a „fixaci“ deaglomerovaných nanotubic ve vrstvě polymeru nanesené na povrch granule.

Reaktor má vstupní (přívodní) prstencový otvor a obklopující stříkací hlavu - tento tvar otvoru pro přivádění granulí umožňuje postřik a sledování stavu postřikovače, který je po určité době náchylný k ucpání kvůli prachu od materiálu nebo roztoku. K čištění se po určité době na rozprašovací trysku aplikuje rozpouštědlo nebo stlačený vzduch, anebo se používá mechanický (kartáčový) čistič.

Pro vyprázdnění reaktoru existuje druhý otvor, uzavřený klapkou, na úrovni odstředivého kola míchače a otevírá se jednou za určitý časový úsek, aby zpracované granule vypouštěl působením odstředivých sil a vzniklého tangenciálního proudu vzduchu. Klapka má síťovou konstrukci pro volný průchod přetlakového vzduchu během pneumatického rozprašování.

Po zpracování mají granule následující strukturu: monomateriál pokrytý nahoře obalem (filmem) podobného (nebo kompatibilního) polymeru. Obal obsahuje deaglomerované nanotubice. Koncentrace SWCNT v povrchové vrstvě odpovídá koncentraci SWCNT v roztoku.

Tato struktura granulí umožňuje, v závislosti na technologických parametrech jejich zpracování, získat buď rovnoměrnou distribuci nanomateriálu v objemu výsledného produktu, nebo získat segregovanou síťku, což poskytuje významné zvýšení vlastností získaného materiálu a umožňuje ultra nízkou modifikaci nanomateriály.

Přehled obrázků

Obr. 1 znázorňuje kelímkovou formu pro přípravu vzorků volným tavením granulí v souladu s příkladem 1.

Obr. 2 znázorňuje vzorek modifikovaného polykarbonátu, získaný volným tavením granulí v kelímkové formě v souladu s příkladem 1.

Obr. 3 znázorňuje povrch granule s deaglomerovanými nanotubicemi.

Příklady provedení

Aby byla zajištěna možnost ultranízké modifikace polykarbonátu jednostěnnými uhlíkovými nanotubicemi, byl vytvořen funkční prototyp zařízení pro modifikaci podle dávkového principu provozu s následujícími charakteristikami:

princip modifikace je dávkový; sekvence modifikace je třístupňová (přípravná fáze, provozní režim a sušení při 60-70 °C); celkový výkon zařízení - 2 kW; celková doba zpracování 20 kg granulovaného polykarbonátu v sekvenční třístupňové výrobě - až 10 hodin (stupeň 1 (90 min) → stupeň 2 (až 7 hodin) → stupeň 3 (5-10 min)).

Je možné zajistit produktivitu modifikace až 12-15 kg polykarbonátu za pracovní den.

Ve výsledku modifikace byly získány vzorky granulí s různým obsahem SWCNT v objemu. Fakticky povaha distribuce nanotubic v objemu není rovnoměrná – nejvíce nanomateriálu je soustředěno na povrchu granulí. Tvar granulí je deformovaný, cylindrický. Granule jsou průhledné, mírně matné s šedivým odstínem.

Příklad 1: výroba vzorků volným tavením granulí modifikovaného polykarbonátu.

- 10 Jako granule, které mají být modifikovány se používají granule polymeru, výhodně granule polykarbonátu Makrolon ET3117 (měrný odpor $> 10^{13} \Omega \cdot m$, povrchový odpor $> 10^{15} \Omega \cdot m$, modul pružnosti v tahu 2400 MPa, index toku taveniny MVR (při 300 °C / 1,2 kg) 6,0 cm³/10 min, koeficient lineární teplotní roztažnosti (podélná a příčná) $65 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).
- 15 Roztok polymeru obsahující dispergované nanotubice se připraví smícháním polykarbonátu, výhodně polykarbonátu Makrolonu ET3117 (měrný odpor $> 10^{13} \Omega \cdot m$, povrchový odpor $> 10^{15} \Omega \cdot m$, modul pružnosti v tahu 2400 MPa, index toku taveniny MVR (při 300 °C / 1,2 kg) 6,0 cm³/10 min, koeficient lineární teplotní roztažnosti (podélná a příčná) $65 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) ve formě prášku, nanotubice, výhodně nanotubice TUBALL (OCSiAl) (vnější průměr $1,6 \pm 0,4$ nm, délka
- 20 přibližně 5 μm, tloušťka stěny přibližně 1 atom) a nízkovroucí rozpouštědlo (dichlorethan nebo dichlormethan) v poměru 1:10:100.

Granule polymeru, které mají být modifikovány, se uvedou do fluidního stavu, následně se za použití pneumatického rozprašovače přidá předem připravený roztok obsahující prášek identického polymeru, dispergované nanotubice a nízkovroucí rozpouštědlo. Tímto způsobem se dosáhne rovnoměrné distribuce nanotubic na povrchu granulí polymeru.

Pro zkoumání možností zvýšení elektrické vodivosti polykarbonátu při ultra nízkém obsahu nanotubic v konečném produktu byly provedeny zkoušky za účelem získání vzorků ve formě disku se segregovanou (trojrozměrnou) vodivou strukturou z nanotubic. Pro získání vzorků z modifikovaného polykarbonátu byla použita metoda volného tavení granulí modifikovaného polykarbonátu po dobu přibližně 10-15 minut při teplotě 235-245 °C v uzavřené kelímkové formě vyrobené z žáruvzdorné oceli. Výsledkem bylo získání vzorků ve formě disků o průměru 45 mm a tloušťce 3,5–4,5 mm, v jejichž průhledném objemu je jasně viditelná objemová síť tvořená modifikátorem (nanotubicemi).

Získané vzorky granulí mají průměrný obsah 0,0006, 0,0012, 0,0024, 0,0038, 0,0051, 0,0064, 0,0070 % hm. SWCNT v objemu.

40 K měření elektrické vodivosti získaných vzorků ve formě disků se použila standardní metodika aplikovaná na vzorky filmů. Získaná hodnota odporu je 10^7 - 10^8 ohmů. Též byl změřen odpor pomocí multimetru Vichy VC890 +. Byly použity standardní sondy. Na tloušťce vzorku bylo dosaženo 10^6 ohmů.

45 Získání segregované (trojrozměrné) vodivé struktury z nanotubic tímto způsobem tedy umožňuje použití modifikace s ultra nízkou koncentrací nanotubic v konečném produktu a zajištění nízkého percolačního prahu v materiálu.

50 Porušení segregované (trojrozměrné) vodivé struktury v důsledku míchání, stlačování nebo jiného zásahu vede nejprve ke zvýšení elektrického odporu a následně k úplné ztrátě elektrické vodivosti v polymeru při konstantní koncentraci nanočástic.

K měření povrchového odporu byla použita zjednodušená technika založená na GOST 50499-93. S ohledem na rozměry vzorku filmu byl průměr d_1 chráněné elektrody 25,5 mm, průměr $d_2 = 36,5$ mm, průměr $d_3 = 45$ mm a mezera byla $g = 5$ mm. Jako měřicí zařízení byl použit teraohmmetr E6-

13A. Hodnota povrchové rezistivity vzorků disků modifikovaného polykarbonátu při koncentracích 0,0006-0,0051 % hm. činila 10^7 ohmů a pro 0,0064-0,007 % hm. - 10^6 ohmů (pro nemodifikovaný polykarbonát byl povrchový odpor $> 10^{15}$ Ohmů).

- 5 Hodnoty povrchového odporu získaných vzorků ve formě disků jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Průměrný obsah SWCNT, hm. %	Hodnoty povrchového odporu diskových vzorků, vytvořených z granulí (tloušťka 3,5-4,5 mm), Ω – (min. hodnota)
0,0006	10^7
0,0012	10^7
0,0024	10^7
0,0038	10^7
0,0051	10^7
0,0064	10^6
0,0070	10^6

10

Průmyslová využitelnost

- 15 Předkládaný vynález, který se týká způsobu modifikace granulovaného polymeru (polykarbonátu) ultra nízkou koncentrací nanomateriálů (jednotěnnými uhlíkovými nanotubicemi), může být úspěšně aplikován v elektronice díky zvýšené elektrické vodivosti, například v bateriích, funkčních prvcích elektroniky (LED, rezistory, tranzistory), mini-displejích a solárních článcích, a také v průmyslu díky vysoké tepelné vodivosti a pevnosti materiálu, například při výrobě filmů, potrubí a různých auto-komponentů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby kompozitního materiálu na bázi granulovaného polymeru se zvýšenou elektrickou a tepelnou vodivostí a se zvýšenou pevností materiálu, **vyznačující se tím**, že se roztok polymeru spolu s nanotubicemi a nízkovroucím rozpouštědlem rozpráší na granule identického polymeru uvedené do fluidního stavu, přičemž se dosáhne rovnoměrného pokrytí povrchu polymeru nanotubicemi.

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že granulovaným polymerem je polykarbonát o měrném odporu $> 10^{13} \Omega \cdot m$ a povrchovém odporu $> 10^{15} \Omega \cdot m$.

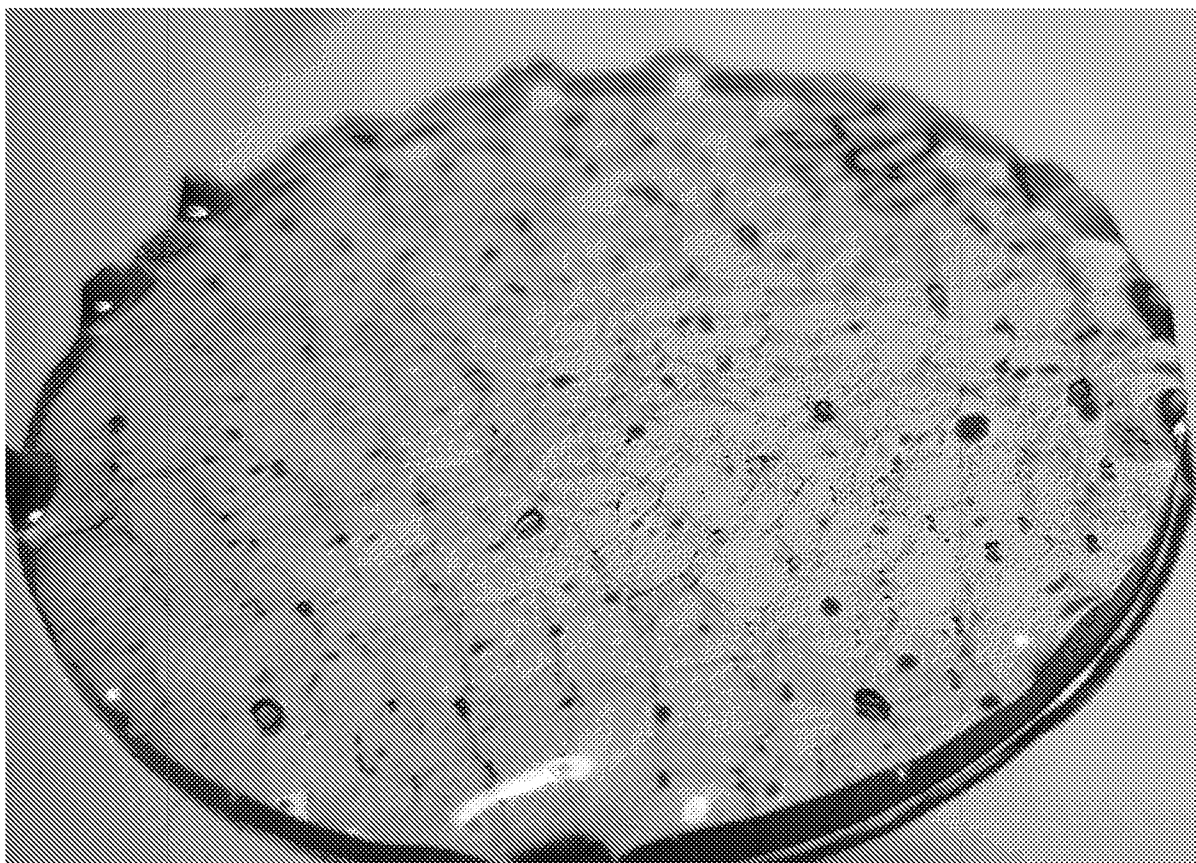
3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nanotubicemi jsou jednostěnné uhlíkové nanotrubice.

4. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nízkovroucím rozpouštědlem je dichlorethan nebo dichlormethan.

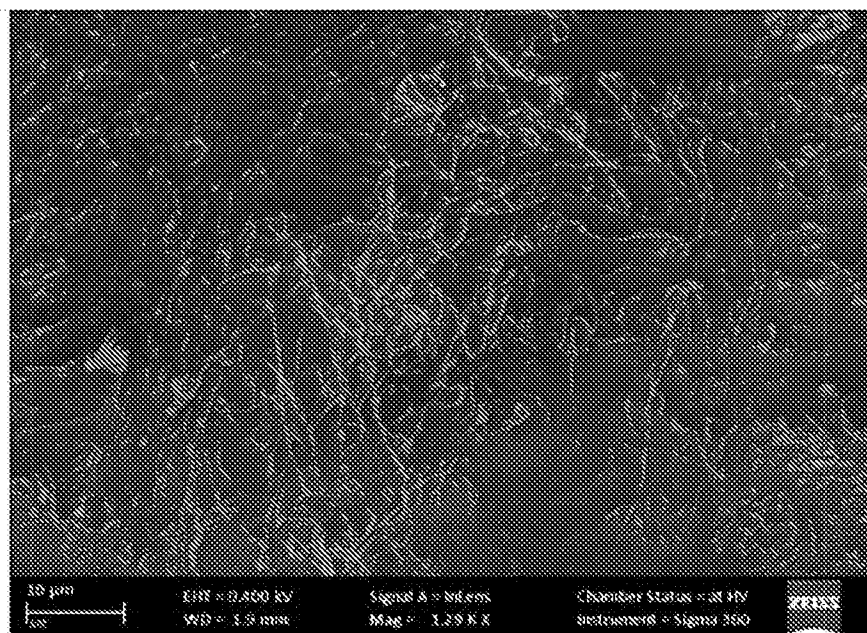
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3