



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU (11) 2 500 695 (13) C1

(51) МПК

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)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012124228/04, 13.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.06.2012

(45) Опубликовано: 10.12.2013 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2415884 C2, 10.04.2011. RU 2400462 C1,  
27.09.2010. US 2004/198887 A1, 07.10.2004. SU  
1500917 A1, 15.08.1989. SU 179079 A1,  
03.11.1966.

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦЗИС, для Н.А.  
Степанищева (каф. СМ-12, НОЦ "НКМН")

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Московский государственный технический  
университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ  
им. Н.Э. Баумана) (RU)

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к области  
изготовления полимерных нанокомпозиов,  
которые могут быть использованы в качестве  
конструкционных материалов в космической,  
авиационной, строительной и других отраслях  
промышленности. Способ включает  
приготовление наносuspension путем введения в  
реактопластичное связующее углеродных  
нанотрубок при ультразвуковом воздействии с  
интенсивностью в кавитационной зоне в  
пределах от 15 до 25 кВт/м<sup>2</sup>. Причем  
диспергирование углеродных нанотрубок в  
связующем осуществляют с одновременной

фоторегистрацией изменений интенсивности  
окраски наносuspension. При достижении  
наносuspension значений интенсивности  
окрашивания, соответствующих значениям  
нормированной степени диспергирования в  
диапазоне от 0,9 до 0,99, ультразвуковое  
воздействие прекращают. Способ позволяет  
оптимизировать степень диспергирования  
углеродных нанотрубок в связующем и  
сократить время изготовления  
нанокомпозиов, обладающих повышенной  
прочностью за счет равномерного  
распределения наночастиц в нанокомposite. 3  
ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(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)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012124228/04, 13.06.2012**(24) Effective date for property rights:  
**13.06.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **13.06.2012**(45) Date of publication: **10.12.2013 Bull. 34**

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ja Baumanskaja, 5, str.1,  
MG TU im. N.Eh. Bauman, TsZIS, dlja N.A.  
Stepanishcheva (kaf. SM-12, NOTs "NKMN")

(72) Inventor(s):

**Tarasov Vladimir Alekseevich (RU),  
Stepanishchev Nikolaj Alekseevich (RU),  
Stepanishchev Aleksej Nikolaevich (RU),  
Nazarov Nikolaj Grigor'evich (RU),  
Kopyl Nikolaj Ivanovich (RU),  
Aljamovskij Andrej Ivanovich (RU),  
Neljub Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Bujanov Ivan Andreevich (RU),  
Chudnov Il'ja Vladimirovich (RU),  
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij  
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet imeni  
N.Eh. Bauman" (MG TU im. N.Eh. Bauman)  
(RU)**

**(54) METHOD OF PREPARING NANOSUSPENSION FOR PRODUCING POLYMER NANOCOMPOSITE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves preparing a nanosuspension by adding carbon nanotubes to a reactive plastic binder with ultrasonic exposure in a cavitation zone with intensity of 15-25 kW/m<sup>2</sup>. Carbon nanotubes are dispersed in the binder with simultaneous photographic recording of changes in colour intensity of the nanosuspension. When the

nanosuspension reaches colour intensity values corresponding to standardised dispersion values in the range of 0.9 to 0.99, ultrasonic exposure is stopped.

EFFECT: method enables to optimise dispersion of carbon nanotubes in the binder and cut the duration of preparing high-strength nanocomposites owing to uniform distribution of nanoparticles in the nanocomposite.

3 dwg

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

Известны способы приготовления наносuspension 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 наносuspension, однако определение времени диспергирования УНТ в данном способе не предусмотрено. Недостаточное время обработки не обеспечивает равномерности распределения наночастиц, а при чрезмерно продолжительном процессе диспергирования может начаться процесс разрушения наиболее длинных УНТ, что приведет к уменьшению прочности изготавливаемого композита.

## Раскрытие изобретения

Задачей изобретения является определение минимально необходимого времени диспергирования УНТ в связующем с целью достижения практически полного диспергирования УНТ.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе приготовления наносuspension для изготовления полимерного нанокомпозита путем диспергирования углеродных нанотрубок в реактопластичное связующее в процессе ультразвукового воздействия процесс диспергирования углеродных нанотрубок в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносuspension, причем при достижении наносuspension значений интенсивности окрашивания соответствующих значениям нормированной степени диспергирования в диапазоне от 0,9 до 0,99 ультразвуковое воздействие прекращают, при этом нормированную степень диспергирования для заданной концентрации определяют предварительно, а ультразвуковое воздействие образующейся наносuspension ведут с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м<sup>2</sup>.

## 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.

На фиг.3 приведена зависимость прочности изготовленных образцов из полиэфирной смолы от концентрации УНТ и нормированной степени 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 предварительно полученной оптимальной концентрации УНТ в связующем, в качестве которого выбрана полиэфирная смола, необходимое количество УНТ вводят в жидкотекучее реактопластичное связующее нанокompозита. После предварительного ручного (или механического) перемешивания УНТ со связующим в смесь вводят УЗ излучатель, подают напряжение на УЗ генератор. УЗ обработка образующейся наносuspензии 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 секунды для того, чтобы полученные значения НСД позволяли построить кривую их изменения достаточно адекватно, учитывая, что время диспергирования наносuspензии, как показывает практика, составляет примерно от 10 сек до нескольких минут в зависимости от вязкости жидкой фазы. Дальнейшая обработка приводит к крайне незначительному увеличению НСД, что практически не влияет на прочность изготавливаемого нанокompозита (см. фиг.1).

По мере диспергирования УНТ интенсивность окраски (цвет - серо-черный) наносuspензии 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 наносuspension 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 сек, а время начала массового деагломерирования УНТ составляет 6,4 сек. 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. Учитывая большое разнообразие свойств УНТ и связующих, время диспергирования может различаться для разных сочетаний многократно. Поэтому определение времени диспергирования с использованием заявляемого способа позволит существенно сократить время разработки технологических процессов изготовления нанокompозитов.

Для подтверждения зависимости прочностных характеристик от концентрации УНТ и НСД проведены эксперименты. Использовались многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), обладающие следующими индивидуальными характеристиками: внешний диаметр 15,0÷40,0 нм, длина  $\geq 2$  мкм, количество слоев 5÷8, удельная площадь поверхности 200÷250 м<sup>2</sup>/г. Перед введением в связующее УНТ подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре ~200°C в течение 5 минут. Взвешивание каждой вводимой дозы УНТ производили на электронных весах фирмы "KERN-770-60" (ФРГ) (класс точности по ГОСТ 24104-88 - 1). Первые образцы были получены без введения УНТ. Затем были изготовлены образцы с введением первой дозы УНТ в размере 0,001% и т.д. После добавления очередной дозы УНТ в наносuspension в количестве ~0,001% (на 1000 г связующего 0,01 г УНТ) и перемешивания в емкости с воздействием ультразвука путем погружения ультразвукового диспергатора ЛУЗД-1,5/21-3,0. Время ультразвуковой обработки определяли по достижению НСД величины 0,95 (для различных концентраций время обработки менялось от 10 до 18 сек). В качестве матрицы была выбрана ненасыщенная изофталиевая неопентилгликолиевая полиэфирная смола В71731АL производства фирмы «Cray Valley». В качестве катализатора отверждения смолы использовался пероксид метилэтилкетона (производитель «Бутанокс»). Катализатор добавлялся в количестве 1% от массы смолы. Смола с катализатором перемешивалась вручную в течение 30÷40 секунд. Приготовленную композицию вакуумировали в вакуумной камере при 700 мм. рт.ст. (0,92 кг/см<sup>2</sup>) примерно 4 минуты до полного удаления газовых включений, потом заливали в формы и проводили дополнительно вибрационную обработку в форме примерно 10÷15 минут. Размер образцов составил 200×25×5 мм, что соответствует общепринятым правилам изготовления образцов для испытаний.

Отверждение полиэфирной смолы проводили при комнатной температуре. Заготовки прошли термообработку (постотверждение) при 80°C в течение 3 часов. Испытания образцов на изгиб проводили на испытательной машине FP 100/1. По

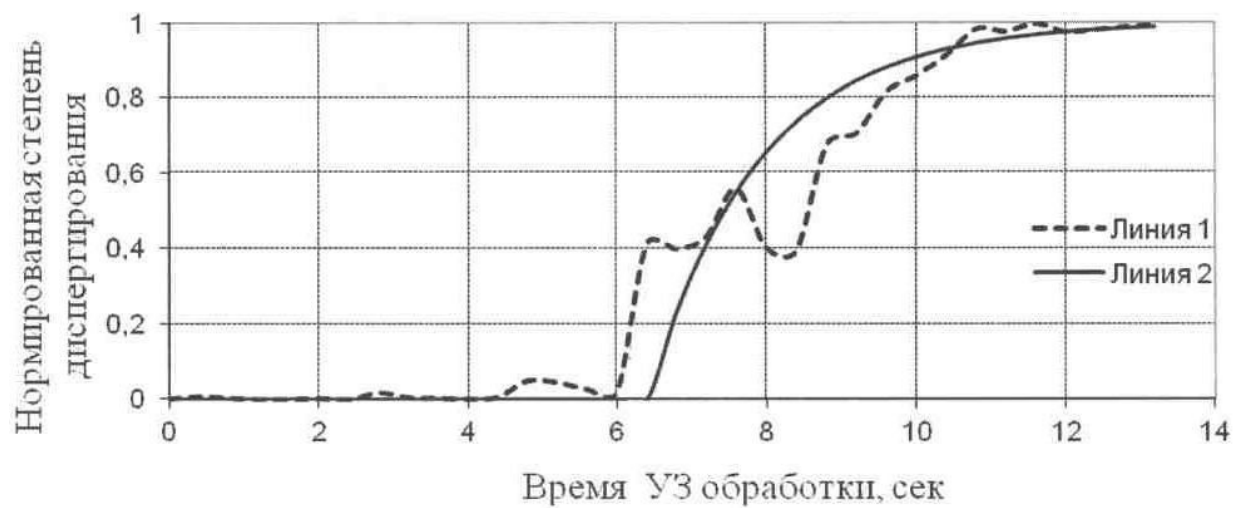
полученным экспериментальным значениям строили график зависимости прочности на изгиб образцов от концентрации УНТ при различных значениях НСД (фиг.3).

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

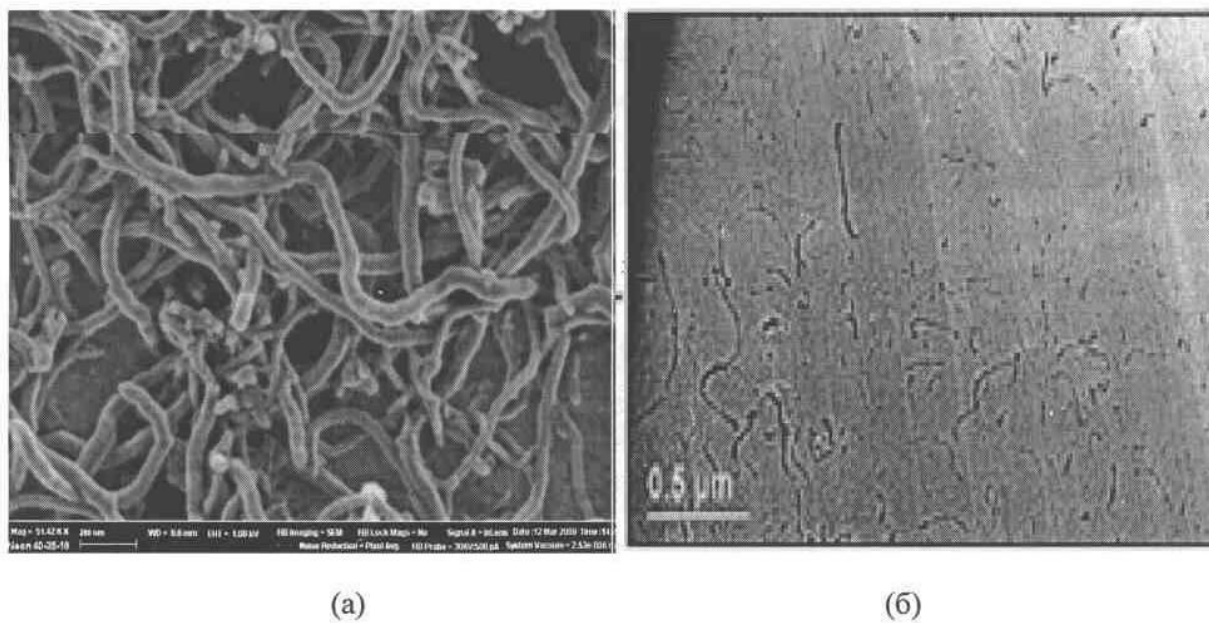
Для иллюстрации на фиг.2(а) показаны углеродные нанотрубки в исходном состоянии (агломерированные) (НСД=0), и на фиг.2(б) - нанотрубки, равномерно распределенные в жидкотекучем связующем, здесь НСД практически очень близка единице.

#### Формула изобретения

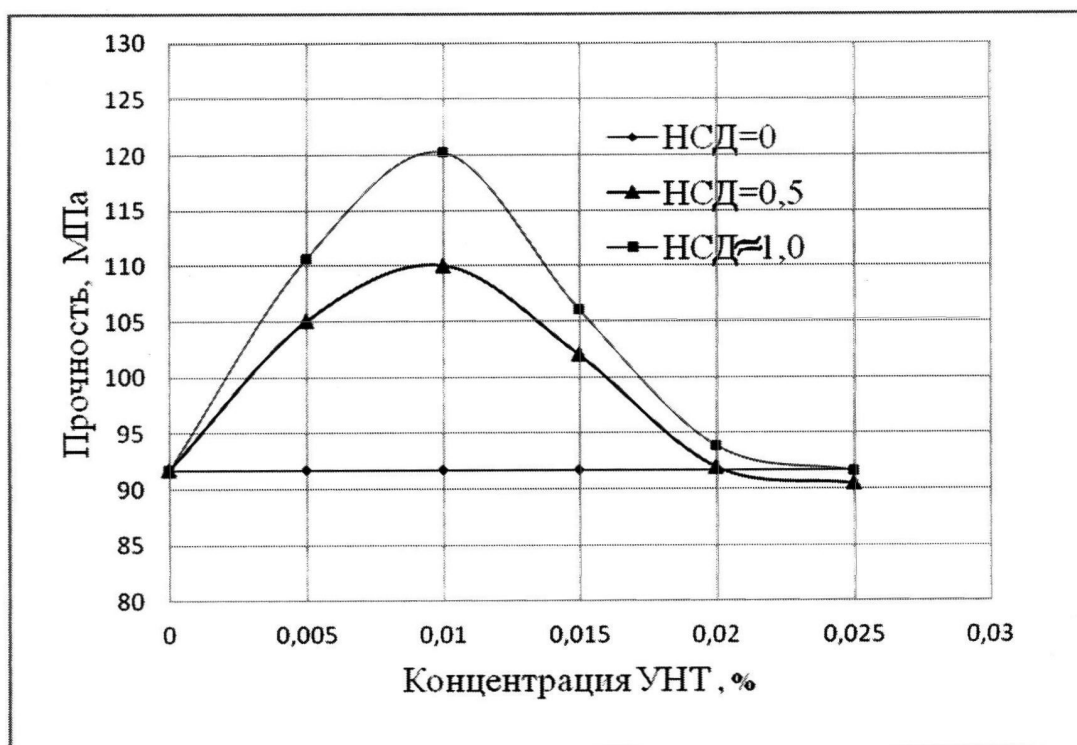
Способ приготовления наносуспензии для изготовления полимерного нанокompозита путем диспергирования углеродных нанотрубок в реактопластичное связующее в процессе ультразвукового воздействия, отличающийся тем, что процесс диспергирования углеродных нанотрубок в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносуспензии, причем при достижении наносуспензией значений интенсивности окрашивания, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования, в диапазоне от 0,9 до 0,99 ультразвуковое воздействие прекращают, при этом нормированную степень диспергирования для заданной концентрации определяют предварительно, а ультразвуковое воздействие образующейся наносуспензии ведут с интенсивностью в кавитационной зоне от 15 до 25 кВт/м<sup>2</sup>.



Фиг. 1



Фиг.2



Фиг. 3