



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 201/00 (2019.05); B05D 5/10 (2019.05); B82B 3/008 (2019.05); B82Y 30/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018147194, 28.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.12.2018

Дата регистрации:  
21.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2018

(45) Опубликовано: 21.10.2019 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС, для Нелюба  
(МИЦ КМ)

(72) Автор(ы):

Ромашкин Алексей Валентинович (RU),  
Стручков Николай Сергеевич (RU),  
Левин Денис Дмитриевич (RU),  
Поликарпов Юрий Александрович (RU),  
Комаров Иван Александрович (RU),  
Калинников Александр Николаевич (RU),  
Нелюб Владимир Александрович (RU),  
Бородулин Алексей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: JP 2007070593 A, 22.03.2007. RU  
2324597 C2, 20.05.2008. RU 2609915 C2,  
07.02.2017. WO 2017078990 A1, 11.05.2017.

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ НА РАЗРЫВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С  
ПОМОЩЬЮ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПРОПИТКИ УГЛЕВОЛОКОН

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения улучшенных композитных структур. Для повышения прочности на разрыв композитного материала модифицируют поверхность углеволокон углеродными нанотрубками (УНТ). УНТ наносят на поверхность углеволокна с помощью пропитки углеволокон раствором УНТ в 2-пропаноле с концентрацией УНТ в диапазоне от 200 до 500 мкг/мл. К раствору добавляют отвердитель:

аминоэтилпиперазин или пентаэтиленгексамин, с концентрацией от 150 до 250 мкг/мл. Пропитку углеволокон раствором осуществляют путем полного погружения модифицируемых углеволокон в раствор, который дополнительно подогревают до температуры 80-85°C. Обеспечивается повышение механической прочности композита за счет формирования сетки углеродных нанотрубок, связанной с углеволокном. 1 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09D 201/00* (2006.01)  
*B05D 5/10* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09D 201/00 (2019.05); B05D 5/10 (2019.05); B82B 3/008 (2019.05); B82Y 30/00 (2019.05)*(21)(22) Application: **2018147194, 28.12.2018**(24) Effective date for property rights:  
**28.12.2018**Registration date:  
**21.10.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **28.12.2018**(45) Date of publication: **21.10.2019 Bull. № 30**

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,  
MGТУ im. N.E. Baumana, TSIS, dlya Nelyuba  
(MITS KM)

(72) Inventor(s):

**Romashkin Aleksej Valentinovich (RU),  
Struchkov Nikolaj Sergeevich (RU),  
Levin Denis Dmitrievich (RU),  
Polikarpov Yuriy Aleksandrovich (RU),  
Komarov Ivan Aleksandrovich (RU),  
Kalinnikov Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj  
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Baumana  
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"  
(MGТУ im. N.E. Baumana) (RU)**

**(54) METHOD OF INCREASING TENSILE STRENGTH OF COMPOSITE MATERIAL BY MEANS OF PRELIMINARY IMPREGNATION OF CARBON FIBERS**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to production of improved composite structures. To increase tensile strength of the composite material, the carbon fiber surface is modified by carbon nanotubes (CNT). CNT is deposited on carbon fiber surface by carbon fiber impregnation with CNT solution in 2-propanol with CNT concentration in range from 200 to 500 mcg/ml. A hardener is added to the solution:

aminoethylpiperazine or pentaethylene hexamine, with concentration from 150 to 250 mcg/ml. Coal fiber is impregnated with solution by complete submersion of modified carbon fibers into solution, which is additionally heated to temperature of 80–85 °C.

EFFECT: higher mechanical strength of composite due to formation of mesh of carbon nanotubes associated with carbon fiber.

1 cl, 1 dwg

Изобретение относится к способам повышения прочностных свойств формируемой композитной структуры за счет улучшения взаимодействия углеволокна и эпоксидной матрицы.

На сегодня известны следующие способы улучшения механической прочности композитного материала на основе углеволокон с помощью предварительного нанесения углеродных нанотрубок (УНТ), способствующие улучшению межфазного взаимодействия углеволокна и эпоксидной смолы.

В патенте US 8871296 B2 [1] описан способ формирования прозрачной проводящей пленки путем аэрозольного распыления суспензий, содержащих нанопиламенты и графеновый материал. В качестве наполнителей первой суспензии могут применяться различные металлические нанопровода, наностержни, нанотрубки металл-оксидные нанопровода и т.д. Кроме того, могут применяться углеродные и другие нанотрубки. В качестве наполнителя второй суспензии могут использоваться графен и различные его производные, такие как оксид графена, восстановленный оксид графена, химически функционализированный графен и т.д. Распыление может производиться различными методами, в частности с помощью сжатого воздуха, электростатическое, методом электроспиннинга, ультразвуковое распыление или их комбинация. Два типа аэрозольных микрокапель могут быть получены отдельно, а затем осаждаться на поверхность подложки последовательно (например, сначала наносятся металлические нанопроволоки, после чего происходит осаждение графена) или одновременно. Тем не менее в этой работе указанный способ не подразумевает контролируемость степени заполнения подложки нанотрубками, кроме того, не предполагается возможность использовать в качестве подложки трехмерные структуры типа макроразмерных волокон. Тогда как в предлагаемом способе обеспечивается возможность контроля степени заполнения поверхности подложки/материала на который производится нанесение углеродными нанотрубками.

В патенте RU 2400462 C1 [2] рассмотрен способ получения нанокompозита полимер/УНТ с ориентированными углеродными нанотрубками с повышенной устойчивостью к радиационному облучению, механической прочностью, электропроводимостью для космических приложений, а также приложений микросистемной техники. При этом сначала предполагается формирование раствора полимера в первом растворителе, далее обработку ультразвуком раствора с углеродными нанотрубками, смешивание растворенного полимера с раствором УНТ и обработку ультразвуком полученного раствора в течение времени, достаточного для распределения УНТ по всей матрице полимера, нанесение композита на подложку и термообработку, причем обработка ультразвуком раствора полимер/углеродные нанотрубки производится в присутствии переменного магнитного поля, а нанесение нанокompозита на подложку и его термообработка происходит в присутствии постоянного магнитного поля. Недостатком приведенного способа относительно предлагаемого является необходимость использования дорогостоящих магнитов, что значительно усложняет и удорожает установки, и получаемые изделия в целом. Кроме того, т.к. нанесение полученного нанокompозита проводится методом центрифугирования это сразу ограничивает номенклатуру используемых подложек, из-за невозможности нанесения какого-либо применения подложек (обрабатываемых) типа волокно.

В патенте RU 2500695 C1 [3] описан способ повышения механической прочности композита, который включает приготовление наносуспензии 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 формирования нанокомпозитов, обладающих повышенной прочностью за счет равномерного распределения наночастиц в нанокомпозите. Тем не менее, данный патент не описывает явления, происходящие на границе подложка-матрица (или волокно-матрица) и предложенный метод обеспечивает, по сути, увеличение прочности связующего, но в объеме самого связующего, тогда как прочность на границе подложка (волокно) - связующее не улучшается. Кроме того, не уточнено, используются ли в описанном патенте чистые нанотрубки или функционализированные, поэтому невозможно сказать, улучшается ли прочность на уровне функциональная группа (на нанотрубке) - молекулы связующего.

В патенте СА 2632202 С [4] описан способ улучшения прочности трехмерного композита, способ формирования трехмерно-усиленного многофункционального нанокомпозита и способы их изготовления. Трехмерное усиление предполагает наличие двухмерной ткани, на волокнах которой синтезируются углеродные нанотрубки, направленные почти перпендикулярно к плоскости волокон, составляющих ткань.

Нанокомпозит состоит из трехмерного армирования и окружающего материала матрицы. Показано улучшение механических, тепловых и электрических свойств нанокомпозита в поперечном направлении, а также дополнительное улучшение геометрической стабильности при изменении температуры и колебательном демпфировании по сравнению с базовыми композитами, усиленными только двумерным волокном. Варианты конфигурации нанокомпозита при формировании могут такими, чтобы одновременно выполнять несколько функций, таких как одновременное улучшение свойств при тепловой и механической нагрузке или улучшение свойств при механической нагрузке с одновременным контролем состояния повреждений в нанокомпозите. Тем не менее, способ по данному патенту, в частности описывает не нанесение, а синтез углеродных нанотрубок на поверхности SiC предполагает высокие температуры, т.к. в данном случае, проводится методом химического осаждения из газовой фазы, что предполагает температуры синтеза порядка 700-900°C, что весьма существенно ограничивает применение данного способа, т.к. многие материалы не являются настолько термостойкими.

В патенте JP 2007070593А [5], который может считаться прототипом, описан способ модификации препрега, состоящий из пропитки волокнистого тела, полученного путем удвоения многожильных нитей в одном направлении или волоконного тела, полученного путем переплетения многожильных нитей в виде основных нитей и утонченных нитей со смолой матрицы, при этом в препреге на поверхности филаментов наносят

углеродные нанотрубки в дисперсном состоянии. В предлагаемом к патентованию изобретении отличие от прототипа заключается в том, что добавление отвердителя с амино-группами в раствор УНТ способствует полному покрытию их поверхности, при этом, последующая пропитка раствором углеволокон происходит при дополнительной термической обработке раствора до температуры 80-85°C, способствующая лучшему связыванию УНТ с углеволокон. Также, существенно отличаются концентрации УНТ и молекул отвердителя в приготавливаемом растворе, что в конечном итоге способствует уменьшению затрат на обработку материала углеволокон.

Особенностями способов повышения механической прочности в приведенных выше

патентах [1-5] является использование тех или иных наноразмерных материалов, которые в большей части работ диспергируются в объеме связующего, что, хотя и ведет к улучшению прочности всего композита, однако не решает проблему повышения адгезии связующего к поверхности углеволокна в случае необходимости формирования композитов на основе углеволокон.

#### Раскрытие изобретения.

Технической задачей предлагаемого изобретения является повышение механической прочности композита за счет формирования сетки углеродных нанотрубок на поверхности углеволокна. Для увеличения механической прочности формируемого композита к раствору углеродных нанотрубок также добавляется отвердитель, что, за счет взаимодействия с присутствующими в отвердителе аминогруппами, которые могут химически взаимодействовать с эпокси-группами в эпоксидной смоле - связующем, что в итоге ведет к повышению прочности всего композита.

Техническим результатом является разработка способа повышения механической прочности композита за счет формирования сетки углеродных нанотрубок связанной с углеволокном и окруженных молекулами отвердителя, химически взаимодействующего с молекулами связующего.

Концентрация УНТ в растворе подобрана исходя из необходимости покрытия сеткой разориентированных УНТ поверхности углеволокна, при этом обеспечив приемлемую однородность. Увеличением концентрации УНТ в растворе, выше предложенной в изобретении, ведет к увеличению нестабильности системы в целом. Нижний предел концентрации определен как минимально возможная концентрация для формирования сетки УНТ методом пропитки углеволокон, снижение концентрации приводит к формированию областей полностью свободных от УНТ.

Добавление молекул отвердителя с амино-группами к раствору УНТ необходимо для покрытия УНТ молекулами отвердителя в растворе. Диапазон концентраций в описываемом изобретении выбран с учетом эффективного полного взаимодействия всех УНТ с молекулами отвердителя, без нахождения молекул отвердителя в свободной форме. Выбор молекул отвердителя аминоэтилпиперазин, пентаэтиленгексамин, имеющих амино-группы объясняется перспективой улучшения связи амино-групп с эпокси-группами эпоксидной смолы.

Выбранный за основу метод пропитки углеволокон способствует лучшему нанесению модифицирующих волокон УНТ с молекулами отвердителя за счет взаимодействия максимально возможной площади поверхности с модифицирующим раствором. При этом дополнительно термическая обработка модифицирующего углеволокна раствора, в процессе пропитки, до температуры 80-85°C позволяет увеличить взаимодействие с углеволокном. Температурный диапазон в описываемом изобретении выбран с учетом температуры кипения выбранного в качестве растворителя - 2-пропанола, температура кипения которого составляет 94°C. При этом температура дополнительной обработки не должна превышать температуру кипения используемых в растворе растворителей, что может негативно сказаться на осаждении УНТ на поверхность углеволокна, в том числе в силу испарения растворителя из объема и, как следствие, изменения итоговой концентрации УНТ. Изобретение иллюстрируется графическими материалами:

На Фиг. 1 представлен результат осуществления изобретения по примеру, в котором углеволокно модифицировано разориентированной сеткой углеродных нанотрубок, нанесено пропиткой углеволокна.

#### Пример конкретного исполнения

Способ повышения прочности на разрыв композитного материала на основе

углеволокон с эпоксидной матрицей обеспечивается предварительной пропиткой углеволокон раствором с углеродными нанотрубками и молекулами отвердителя с аминогруппами.

5 Подготовка раствора для пропитки осуществляется путем приготовления смеси УНТ в 2-пропанол с концентрацией УНТ 200 мкг/мл. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при параметрах ультразвука 47 кГц.

Затем к раствору УНТ добавляется отвердитель аминоэтилпиперазин, с концентрацией 150 мкг/мл.

10 Смешивание основных компонентов раствора осуществляется простым перемешиванием либо взбалтыванием в течение 1-3 минут.

Пропитка углеволокон приготовленным раствором осуществляют путем полного погружения модифицируемых углеволокон в раствор, который дополнительно подогревается до температуры 80-85°C. Пропитка осуществляется в течение 25 минут.

15 Углеволокна с пропиткой удаляются из раствора. Удаление остаточного растворителя осуществляется посредством термической обработки поверхности при температуре 100°C, в течение 10 мин, например с помощью ИК нагревателя. При этом углеволокна следует располагать в подвешенном состоянии, для нивелирования эффекта деформирования модифицированной поверхности углеволокна.

20 Способ позволяет формировать на поверхности углеволокон разориентированную сетку УНТ с молекулами отвердителя (фото на Фиг. 1).

Источники информации

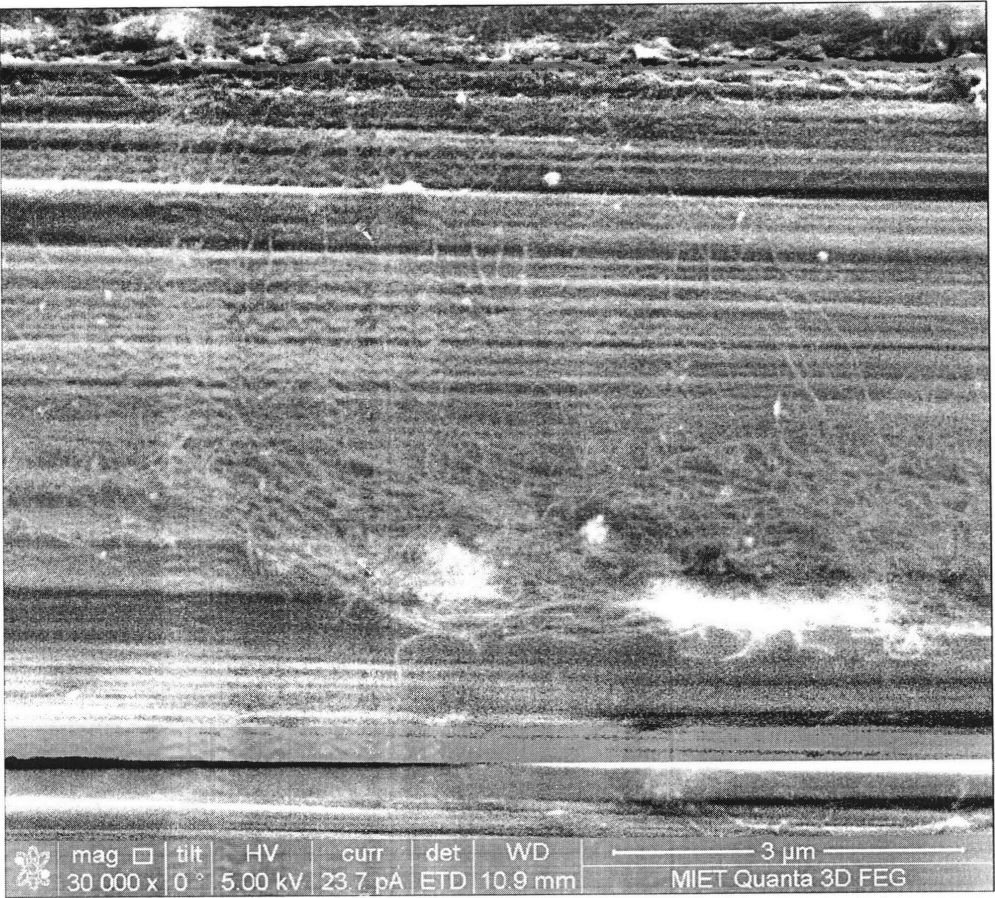
1. Патент США US 8871296 B2.
2. Патент России RU 2400462 C1
- 25 3. Патент России RU 2500695 C1
4. Патент СА 2632202 C
5. Патент Японии JP 2007070593 A (прототип)

#### (57) Формула изобретения

30 Способ повышения прочности на разрыв композитного материала на основе углеволокон с эпоксидной матрицей с помощью предварительной модификации поверхности углеволокон углеродными нанотрубками (УНТ), которые наносятся на поверхность углеволокна с помощью пропитки углеволокон раствором, содержащим УНТ в растворителе 2-пропанол с концентрацией УНТ в диапазоне от 200 до 500 мкг/мл, способствующим улучшению межфазного взаимодействия углеволокна и эпоксидной матрицы, отличающийся тем, что в раствор УНТ в 2-пропанол дополнительно добавляют молекулы отвердителя, содержащего аминогруппы, выбранного из аминоэтилпиперазина и пентаэтиленгексамина, с концентрацией, которая находится в диапазоне от 150 мкг/мл до 250 мкг/мл, причем пропитку углеволокон раствором

35

40 осуществляют путем полного погружения модифицируемых углеволокон в раствор, который дополнительно подогревают до температуры 80-85°C.



Фиг. 1