



(51) МПК
C09D 201/00 (2006.01)
B05D 5/10 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01B 32/174 (2017.01)
D01F 9/12 (2006.01)
D01F 11/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 32/174 (2020.08); *C01B 2202/26* (2020.08); *C09D 201/00* (2020.08); *B05D 5/10* (2020.08); *B05D 2256/00* (2020.08); *B05D 2256/00* (2020.08); *B82B 3/0076* (2020.08); *B82Y 30/00* (2020.08); *D01F 9/12* (2020.08); *D01F 11/10* (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019145360, 31.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.12.2019Дата регистрации:
19.02.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.12.2019

(45) Опубликовано: 19.02.2021 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. Бауманская 2-я, 5, стр. 1,
ООО "МИЦ МГТУ ИМ. Н.Э. БАУМАНА",
Комарову И.А.

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),
 Орлов Максим Андреевич (RU),
 Калинников Александр Николаевич (RU),
 Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
 Комаров Иван Александрович (RU),
 Левин Денис Дмитриевич (RU),
 Ромашкин Алексей Валентинович (RU),
 Поликарпов Юрий Александрович (RU),
 Стручков Николай 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: RU 2703635 C1, 21.10.2019. RU
 2400462 C1, 27.09.2010. RU 2500695 C1,
 10.12.2013. RU 2698809 C1, 30.08.2019. US 2014/
 0272172 A1, 18.09.2014. JP 2007070593 A,
 22.03.2007. CA 2632202 A1, 05.08.2008. EA
 200970177 A1, 28.08.2009. ФИЗИЧЕСКИЙ
 ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ под
 ред. Прохорова А.М., Москва, Советская
 энциклопедия, 1984, с. 782.

(54) Способ повышения прочности на разрыв волокнистых композитов с помощью упрочнения межфазной границы матрица-наполнитель углеволокон функционализированными углеродными нанотрубками

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготавлении композитов для деталей летательных аппаратов. Готовят дисперсию функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ), содержащих от не менее 1 до не более 10% функциональных групп, в н-метилпирролидоне с концентрацией 20-250 мкг/мл. При

приготовлении этой дисперсии дополнительно добавляют растворитель с температурой кипения 120-180°C из группы, включающей циклогексанон, циклогексанол, циклопентанон, диметилацетамид или их смесь, взятый в объемном отношении от не менее 1:1 до не более 1:5 к указанной дисперсии. Приготовленную

RU 2743565 C1

RU 2743565 C1

дисперсию наносят на поверхность углеволокна с одновременным нагревом его поверхности до 60-120°C методом аэрозольного распыления в виде отдельных микрокапель, образующих несплошной равномерно распределенный слой УНТ. Расход дисперсии не превышает 0,1 мл/мин. Затем с одновременным нагревом поверхности углеволокна до 60-80°C методом аэрозольного распыления наносят отвердитель, содержащий аминогруппы, выбранный из полиэтиленполиамина, триэтилентетрамина, диэтилентриамина, тетраэтиленпентамина, м-ксилилендиамина, м-фенилендиамина или их смеси, с концентрацией в растворе 2-пропанола или бутанола 60-800 мкг/мл. Расход раствора отвердителя не превышает 0,3 мл/мин. Перед

аэрозольным распылением указанных растворов поверхность углеволокна можно обработать ультрафиолетом с длиной волны 200-400 нм в парах воды в течение от не менее 1 мин до не более 15 мин при интенсивности ультрафиолетового излучения 0,5-100 Вт/см². Изобретение обеспечивает повышение прочности на разрыв композита на основе углеволокон с эпоксидной матрицей путём упрочнения межфазной границы за счет формирования на их поверхности сетки, состоящей из функционализированных УНТ, окруженных молекулами отвердителя, химически взаимодействующего с молекулами связующего. 1 з.п. ф-лы, 2 пр., 3 ил.



- (51) Int. Cl.
C09D 201/00 (2006.01)
B05D 5/10 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01B 32/174 (2017.01)
D01F 9/12 (2006.01)
D01F 11/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C01B 32/174 (2020.08); *C01B 2202/26* (2020.08); *C09D 201/00* (2020.08); *B05D 5/10* (2020.08); *B05D 2256/00* (2020.08); *B05D 2256/00* (2020.08); *B82B 3/0076* (2020.08); *B82Y 30/00* (2020.08); *D01F 9/12* (2020.08); *D01F 11/10* (2020.08)

(21)(22) Application: 2019145360, 31.12.2019

(24) Effective date for property rights:
31.12.2019Registration date:
19.02.2021

Priority:

(22) Date of filing: 31.12.2019

(45) Date of publication: 19.02.2021 Bull. № 5

Mail address:

105005, Moskva, ul. Baumanskaya 2-ya, 5, str. 1,
OOO "MITS MGTU IM. N.E. BAUMANA",
Komarov I.A.

(72) Inventor(s):

Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Orlov Maksim Andreevich (RU),
Kalinikov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Komarov Ivan Aleksandrovich (RU),
Levin Denis Dmitrievich (RU),
Romashkin Aleksej Valentinovich (RU),
Polikarpov Yurij Aleksandrovich (RU),
Struchkov Nikolaj Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyj issledovatelskij universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)

R U 2 7 4 3 5 6 5 C 1

(54) METHOD FOR INCREASING THE TENSILE STRENGTH OF FIBROUS COMPOSITES BY
STRENGTHENING THE MATRIX-FILLER INTERFACE OF CARBON FIBERS WITH FUNCTIONALIZED
CARBON NANOTUBES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the manufacture of composites for aircraft parts. Prepared is a dispersion of functionalized carbon nanotubes (CNTs) containing from not less than 1 to not more than 10% functional groups in n-methylpyrrolidone with a concentration of 20-250 $\mu\text{g}/\text{ml}$. When preparing this dispersion, a solvent with a boiling point of 120-180 °C is additionally added from the group consisting of cyclohexanone, cyclohexanol, cyclopentanone, dimethylacetamide or their mixture taken in a volume ratio from not less than 1:1 to not more than 1:5 to the specified dispersion. The prepared dispersion is applied to the surface of carbon fiber with simultaneous heating of its surface to 60-120 °C by aerosol spraying in the form of separate microdroplets forming a discontinuous

uniformly distributed CNT layer. Dispersion consumption does not exceed 0.1 ml / min. Then, with simultaneous heating of the carbon fiber surface to 60-80 °C by aerosol spraying, a hardener containing amino groups is applied, selected from polyethylene polyamine, triethylenetetramine, diethylenetriamine, tetraethylenepentamine, m-xylenediamine, m-phenylenediamine or a mixture thereof, with a concentration of propanol in or butanol 60-800 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Consumption of the hardener solution does not exceed 0.3 ml/min. Before aerosol spraying of these solutions, the carbon fiber surface can be treated with ultraviolet light with a wavelength of 200-400 nm in water vapor for at least 1 min to no more than 15 minutes at ultraviolet radiation intensity of 0.5-100 W/cm².

EFFECT: invention provides increase in the tensile

R U 2 7 4 3 5 6 5 C 1

strength of a composite based on carbon fibers with an epoxy matrix by strengthening the interface by forming on their surface a network consisting of functionalized

CNTs surrounded by molecules of a hardener chemically interacting with binder molecules.

2 cl, 2 ex, 3 dwg

R U 2 7 4 3 5 6 5 C 1

Изобретение относится к способам повышения прочности на разрыв формируемого волокнистого композита за счет упрочнения межфазной границы углеволокно-полимерная матрица посредством формирования модифицирующего поверхность углеволокна слоя, который состоит из однородно распределенной сетки

5 функционализированных углеродных нанотрубок и молекул органического отвердителя, содержащего амино-группы.

На сегодня известны следующие способы улучшения механической прочности композитного материала на основе углеволокон с помощью предварительного нанесения УНТ, способствующие упрочнению межфазной границы углеволокно-10 эпоксидная смолы.

Известен способ формирования прозрачной проводящей пленки путем аэрозольного распыления суспензий, содержащих нанофиламенты и графеновый материал [1]. В качестве наполнителей первой суспензии могут применяться различные металлические нанопровода, наностержни, нанотрубки металл-оксидные нанопровода и т.д. Кроме 15 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,

20 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 указаный способ не подразумевает контролируемость степени и однородность

25 заполнения подложки УНТ, 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 функционализированных УНТ за счет подбора рецептуры растворителей и эффективной

30 температуры термической обработки поверхности в процессе аэрозольного нанесения.

Известен способ получения нанокомпозита полимер/УНТ с ориентированными УНТ с повышенной устойчивостью к радиационному облучению, механической прочностью, электропроводимостью для космических приложений, а также приложений 35 микросистемной техники [2]. При этом сначала предполагается формировать раствор полимера в первом растворителе, далее осуществлять обработку ультразвуком раствора с УНТ, смешивание растворенного полимера с раствором УНТ и обработку ультразвуком полученного раствора в течение времени, достаточного для распределения УНТ по всей матрице полимера. Затем предлагается производить нанесение композита на подложку и термообработка, причем обработка ультразвуком раствора полимер/

40 УНТ производится в присутствие переменного магнитного поля, а нанесение нанокомпозита на подложку и его термообработка происходит в присутствии постоянного магнитного поля. Недостатком приведенного способа относительно предлагаемого к патентованию является необходимость использования дорогостоящих магнитов, что значительно усложняет и удорожает установки, и получаемые изделия

45 в целом. Кроме того, т.к. нанесение полученного нанокомпозита проводится методом центрифугирования это сразу ограничивает номенклатуру используемых подложек, из-за невозможности нанесения какого-либо применения подложек (обрабатываемых) типа волокно.

Известен способ повышения механической прочности композита, который включает приготовление наносуспензии путем введения в реактопластичное связующее УНТ при ультразвуковом воздействии с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м² [3]. Причем диспергирование УНТ в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносуспензии. При достижении наносуспензией значений интенсивности окрашивания, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования в диапазоне от 0,9 до 0,99, ультразвуковое воздействие прекращают. Способ позволяет оптимизировать степень диспергирования УНТ в связующем и сократить время формирования 10 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, какой тип УНТ используется. 15 функционализированные или нет, поэтому невозможно сказать, улучшается ли прочность на уровне функциональная группа (на УНТ) - молекулы связующего.

Известен способ улучшения прочности при формировании трехмерно-усиленного многофункционального нанокомпозита и способы его изготовления [4]. Трехмерное 20 усиление предполагает наличие двухмерной ткани, на волокнах которой синтезируются УНТ, направленные почти перпендикулярно к плоскости волокон, составляющих ткань. Нанокомпозит состоит из трехмерного армирования и окружающего материала матрицы. Показано улучшение механических, тепловых и электрических свойств 25 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 30 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 35 нанесение, а синтез УНТ 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 40 настолько термостойкими.

Известен способ модификации препрега [5], состоящий из пропитки волокнистого тела, полученного путем удвоения многожильных нитей в одном направлении или 45 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 в отличие от [5] предлагается нанесение УНТ и раствора отвердителя содержащего амино-группы методом аэрозольного распыления. Причем подбор эффективных растворителей для дисперсии УНТ и раствора отвердителя существенно влияет распределение материала в процессе микрокапельного осаждения при аэрозольном распылении, что, в свою очередь, способствует улучшению распределения как УНТ, так и молекул отвердителя по поверхности углеволокна. Также отличием является то, что нанесение на углеволокна растворов происходит при

дополнительном нагреве поверхности в диапазоне температур от 60 до 120°C, что способствует эффективному уходу остаточного растворителя из объема микрокапель, а, следовательно, повышает однородность сетки УНТ.

Известна работа [6], в которой поверхность УНТ была успешно модифицирована

5 с использованием УФ/озоновой обработки и раствора триэтилентетрамина (ТЕТА) для использования в качестве усиления для композитов с полимерной матрицей.

Обработка поверхности нанотрубок раствором триэтилентетрамина (ТЕТА) способствует пришиванию к поверхности амино-групп, за счет прикрепления молекул ТЕТА к поверхности СНТ. Показано, что дисперсия нанотрубок в эпоксидной матрице

10 значительно улучшилась после обработок УФ/Оз и ТЭТА из-за изменения термодинамических характеристик поверхности нанотрубок от гидрофобной к гидрофильной природе, наряду с улучшенным химическим взаимодействием между УНТ и полимером. В отличие от описываемой работы, предлагаемый к патентованию способ отличается тем, что предлагается использовать в отличие от многослойных

15 УНТ (МУНТ) уже функционализированные УНТ, что позволит существенно улучшить химическое взаимодействие между УНТ и полимером, а также воспроизводимость параметров формируемой пленки. Также в описываемой работе основная задача исследования состояла в повышении однородности диспергирования МУНТ в объеме эпоксидной смолы. В отличие от этого, предлагается аэрозольное последовательное

20 нанесение функционализированных УНТ и раствора ТЭТА (или полиэтиленполиамина (ПЭПА)) на поверхность углеволокна для упрочнения межфазной границы матрица-наполнитель. При этом решается проблема однородности диспергирования УНТ в объеме эпоксидной смолы без ухудшения параметров формируемой композитной структуры. Предложенные к патентованию способ предварительной обработки

25 поверхности подложки, при котором дополнительно поверхность углеволокна перед операцией нанесения растворов подвергают обработке ультрафиолетом в парах воды в течение от не менее минуты и до не более 15 минут, при интенсивности

30 ультрафиолетового излучения в диапазоне от 0,5 до 100 Вт/см² и длине волны источника в диапазоне от 200 до 400 нм, также отлична от описываемого в патенте [6], в котором обработка производится в проточной атмосфере озона, ультрафиолетовое излучение генерируются световыми импульсами от ксеноновой лампы-вспышки, возбуждаемой импульсами тока. В отличие от [6], предлагается непрерывное облучение поверхности углеволокна ртутной лампой высокого давления, например ДРТ-400. При этом, результатом предложенной обработки поверхности углеволокна является существенное

35 улучшение взаимодействия углеволокно-УНТ и УНТ-молекула отвердителя. Что в том числе ведет к улучшению адгезии при склеивании волокна с матрицей. Кроме того, этот метод не требует каких-либо химических веществ, проводится при комнатной температуре и может быть выполнен очень быстро.

40 Особенностью способов повышения механической прочности в приведенных выше патентах [1-6] 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, а также снижает воспроизводимость однородного распределения модифицирующих добавок в виде УНТ в объеме композита, за счет сложности диспергирования УНТ и нанесения из нестабильных коллоидных растворов.

45 В патенте [7], который является прототипом предлагаемого к патентованию изобретения, предлагается для повышения механической прочности композитной

структуры на основе углеволокон и эпоксидной матрицы, предварительное нанесение на углеволокна углеродных нанотрубок и молекул отвердителя, выбранных из аминоэтилпиперазина и пентаэтиленгексамина. При этом концентрация УНТ выбрана в диапазоне от 20 до 500 мкг/мл, а концентрация отвердителя в диапазоне от 150 до 200 мкг/мл. В предлагаемом к патентованию изобретению предлагается последовательное нанесение функционализированных УНТ и отвердителя, выбранного из полиэтиленполиамина или триэтилентетрамина или диэтилентриамина или тетраэтиленпентамина или м-ксилилендиамина или м-фенилендиамина или их смеси. Предлагается использовать вместо нанесения окурнанием нанесение аэрозольным методом с одновременным нагревом поверхности, например с помощью инфракрасной лампы, углеволокон, способствующим равномерному нанесению УНТ за счет микрокапельного режима осаждения и быстрого высыхания остаточного растворителя из объема наносимых микрокапель. При этом концентрация УНТ должна находиться в диапазоне от 20 до 250 мкг/мл. Основным отличием от прототипа является то, что нанесение дисперсии УНТ осуществляется из раствора включающего растворители с температурой кипения от 120 до 180°C или их смесей, что обеспечивает однородность распределения сетки функционализированных УНТ по поверхности углеволокна. Последующее нанесение молекул амино-групп на УНТ в количестве, достаточном для полного связывания всех УНТ и не превышающем количества УНТ на поверхности, способствует существенному упрочнению межфазной границы матрица-наполнитель при формировании волокнистого композита.

Раскрытие изобретения

Технической задачей предлагаемого изобретения является увеличение прочности на разрыв формируемого волокнистого композита за счет осаждения сетки функционализированных углеродных нанотрубок на поверхность углеволокна и последующего связывания УНТ с молекулами, содержащими амино-группы.

Техническим результатом является разработка способа формирования сетки функционализированных углеродных нанотрубок связанный с углеволокном и окруженных молекулами отвердителя, химически взаимодействующего с молекулами связующего.

Однородность распределения УНТ по поверхности углеволокна без образования конгломератов обеспечивается подбором эффективных растворителей с различной температурой кипения и осаждением в микрокапельном режиме, обеспечивающем полное высыхание осаждаемых микрокапель за одну итерацию нанесения, без перераспределения микрокапель по поверхности углеволокна. Последующее аэрозольное нанесение отвердителя в количестве достаточном, для полного покрытия осажденных УНТ, но не превышающих их количества на поверхности углеволокна, ведет к повышению прочности всего волокнистого композита, за счет взаимодействия функционализированных УНТ с присутствующими в отвердителе аминогруппами, которые химически взаимодействуют с эпокси-группами в эпоксидной смоле - связующем.

В предлагаемом к патентованию способе концентрация УНТ в растворе подобрана исходя из необходимости покрытия равномерной сеткой разориентированных УНТ поверхности углеволокна, при этом обеспечив приемлемую однородность. Увеличением концентрации УНТ в растворе, выше предложенной (250 мкг/мл) в изобретении, ведет к увеличению нестабильности системы в целом (образования конгломератов и выпадении в осадок раствора), а также приводит к сложности нанесения аэрозольным способом, что приводит к неоднородному распределению УНТ по поверхности углеволокон.

Нижний предел концентрации (20 мкг/мл) определен как минимально возможная концентрация для формирования сетки УНТ методом аэрозольного распыления, снижение концентрации ниже 20 мкг/мл приводит к формированию областей полностью свободных от УНТ и неоправдано экономически, в связи с длительностью нанесения

- 5 слоя для однородного формирования сетки УНТ, т.к. при такой концентрации наносится практически один растворитель. Для приготовления дисперсии УНТ используют функционализированные УНТ, которые содержат от не менее 1 % до не более 10% функциональных, таких как карбоксильных и гидроксильных, групп (согласно данным производителя- компании Sigma-Aldrich), при этом для приготовления дисперсии
- 10 углеродных нанотрубок для аэрозольного нанесения дополнительно добавляют растворитель с температурой кипения в диапазоне от 120 до 180°C или их смесь, из следующего списка: циклогексанон, циклогексанол, циклолентанон, диметилацетамид; который находится в объемном отношении от не менее 1:1 до не более 1:5 к дисперсии УНТ в н-метилпирролидоне (структурные формулы растворителей представлены на
- 15 Фиг. 1.). Наличие функциональных групп на поверхности УНТ способствует повышению связывания УНТ как с поверхностью углеволокна, так и с молекулами отвердителя и эпокси-группами полимерной матрицы. Основным растворителем для дисперсии УНТ является н-метилпирролидон (НМП), температура которого составляет 202°C. При использовании аэрозольного микрокапельного режима нанесения раствора необходимо
- 20 обеспечить эффективный уход растворителя из отдельных микрокапель на поверхности углеволокна при этом сохранив гидрофобность поверхности, при которой не происходит растекания капель и перераспределение УНТ по поверхности углеволокна (Фиг. 2.). Добавление низкотемпературного растворителя из списка: циклогексанон, циклогексанол, циклопентанон, диметилацетамид; снижает не только размер
- 25 микрокапель, но и способствует увеличению скорости их высыхания, способствуя формированию однородной сетки УНТ (Фиг. 3.). Два растворителя с разной температурой кипения, выбраны исходя из того, что процесс аэрозольного нанесения осуществляется под действием прокачки сжатого воздуха или инертного газа через сопло распыления, что приводит к существенно более высокой скорости ухода
- 30 осаточного растворителя из распыляемых микрокапель при использовании только лишь растворителя с низкой температурой кипения. При этом выбранные объемные отношения добавления растворителей от 1:1 до не более 1:5 обусловлено тем, что при добавлении дополнительного растворителя к раствору НМП в объемном отношении менее чем 1:1 не приводит к сколь угодно заметным изменениям характера высыхания
- 35 микрокапель. В то время как превышение более чем 1:5 в объемном отношении растворителей ведет к слишком сильному испарению растворителей, за счет того, что большая часть низкотемпературного растворителя высыхает в процессе аэрозольного распыления, и, следовательно, к неоднородности осаждения УНТ по поверхности углеволокна.

- 40 Добавление молекул отвердителя с амино-группами к раствору УНТ необходимо для покрытия УНТ молекулами отвердителя и связыванием с функциональный группами для дальнейшего улучшения межфазного взаимодействия углеволокна и полимерной матрицы. Диапазон концентраций в описываемом изобретении выбран с учетом эффективного полного взаимодействия всех УНТ с молекулами отвердителя, без
- 45 нахождения молекул отвердителя в свободной форме. Выбор молекул отвердителя из полиэтиленполиамина или триэтилентетрамина или диэтилентриамина или тетраэтиленпентамина или м-ксилолендиамин или м-фенилендиамин или их смеси, имеющих амино-группы, объясняется перспективой улучшения связи амино-групп с

эпокси-группами эпоксидной смолы.

Раствор отвердителя для аэрозольного нанесения готовится в растворе 2-пропанола или бутанола с концентрациями в диапазоне от не менее 60 мкг/мл до не более 800 мкг/мл. Нижняя граница концентрации отвердителя обусловлена тем, что доля молекул

5 отвердителя при менее 60 мкг/мл на поверхности углеволокна не обеспечивает сколь угодно заметного эффекта на связывание функциональных групп УНТ с эпокси-группами и углеволокном. При этом превышение концентрации более чем 800 мкг/мл приводит к снижению прочности межфазной границы за счет наличия не связанных с УНТ молекулами отвердителя и образованию таким образом дефектов в композите.

10 По границе которых происходит разрыв при деформации волокнистого композита.

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 и характер диспергирования

15 УНТ по поверхности углеволокна. Нагрев поверхности углеволокна в процессе аэрозольного распыления с помощью инфракрасного нагревателя обеспечивает равномерность прогрева углеволокна. При этом, выбранный температурный диапазон от 60 до 80°C обусловлен применяемыми растворителями и их эффективной скоростью испарения из объема микрокапель.

20 В предлагаемом к патентованию способе также предлагается дополнительно обрабатывать поверхность углеволокна перед операцией нанесения растворов ультрафиолетовым излучением в парах воды в течение от не менее минуты и до не более 15 минут, при интенсивности ультрафиолетового излучения в диапазоне от 0,5

25 до 100 Вт/см² и длине волны источника в диапазоне от 200 до 400 нм. Обработка

поверхности углеволокна ультрафиолетом возможна с помощью ртутной лампы высокого давления, например ДРТ-400. При этом углеволокно располагают на расстоянии 5 сантиметров относительно плоскости лампы, для эффективности обработки, что обусловлено интенсивностью излучения лампы ДРТ-400. Временной

30 диапазон обусловлен тем, что при времени обработки менее одной минуты количество функциональных групп на поверхности углеволокна привитых таким образом не вносит ощутимого эффекта в характер взаимодействия углеволокно/УНТ/полимерная матрица, в то время как превышение времени обработки более чем в 15 минут приводит к деградации структуры углеволокна, ввиду высокой интенсивности обработки.

35 Предлагается использовать кювету, которая располагается вдоль обрабатываемого

углеволокна, вмещающую не менее 20 мл дистиллированной воды. При этом дополнительного подогрева кюветы для повышения интенсивности испарения не требуется. Обработка поверхности должна осуществляться в закрытом боксе или камере с размерами не более 300×300×300 (Ш×Г×В), что связано с необходимостью локализации паров воды над образцом. Результатом предложенной обработки

40 поверхности углеволокна является существенное улучшение смачивания волокон матрицей, адгезии и склеивания волокна с полимерной матрицей. Кроме того, этот метод не требует каких-либо химических веществ, проводится при комнатной температуре и может быть выполнен очень быстро. В то же время данный метод легко масштабируется для технологического производства и обработки углеволокон большой площади.

45 Эксперименты по измерению прочности на разрыв сформированного модифицированного композитного материала по примеру 1 (на основе углеволокон с эпоксидной матрицей путем предварительной модификации поверхности углеволокон

сформированным слоем углеродных нанотрубок и молекулами отвердителя) показали увеличение прочности на разрыв модифицированного композитного материала ($E_{\text{max_mod}}=3640$ МПа) по отношению к немодифицированному композитному материалу ($P_{\text{max_чист}}=3166$ МПа) на 15%, при отсутствии ухудшения E_{mod} для модифицированного композита ($E_{\text{чист}}=167$ ГПа) при $E_{\text{mod}}=166$ ГПа для немодифицированного композита.

Изобретение иллюстрируется графическими материалами:

На Фиг. 1 представлены структурные формулы растворителей: циклогексанон, циклогексанол, циклопентанон, диметилацетамид, дополнительно добавляемых к дисперсии УНТ в н-метилпирролидоне.

На Фиг. 2. представлен результат осуществления изобретения, в котором на углеволокно нанесена модифицирующая поверхность разориентированная сетка функционализированных углеродных нанотрубок методом аэрозольного распыления из раствора н-метилпирролидона.

На Фиг. 3. представлен результат осуществления изобретения, в котором на углеволокно нанесена модифицирующая поверхность разориентированная сетка функционализированных углеродных нанотрубок методом аэрозольного распыления из раствора н-метилпирролидона с добавлением низкокипящего растворителя циклогексанона в объемном отношении 1:3.

Пример осуществления изобретения

Пример 1.

Подготовка раствора №1 для нанесения углеродных нанотрубок осуществляется путем приготовления дисперсии УНТ (содержащих 10% функциональных групп) в н-метилпирролидоне (НМП) и циклогексаноне с концентрацией УНТ 100 мкг/мл. Объемное соотношение НМП и циклогексанона 1:3. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при параметрах ультразвука 47 кГц.

Подготовка раствора №2 для нанесения отвердителя осуществляется путем приготовления раствора отвердителя триэтилентетрамина в растворе 2-пропанола, с концентрацией 200 мкг/мл. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 1 минуты при параметрах ультразвука 47 кГц.

Нанесение раствора №1 осуществляется путем аэрозольного распыления, причем величина расхода раствора не превышает 0,1 мл/мин. Температура обработки в процессе нанесения составляет 90°C с помощью ИК нагревателя.

После нанесения раствора №1, проводят нанесение раствора №2 путем аэрозольного распыления, причем величина расхода раствора не превышает 0,3 мл/мин. Температура обработки в процессе нанесения составляет 80°C с помощью ИК нагревателя.

Способ позволяет формировать на поверхности углеволокон разориентированную сетку УНТ покрытую молекулами отвердителя (фото на Фиг. 3).

Пример 2.

Подготовка раствора №1 для нанесения углеродных нанотрубок осуществляется путем приготовления дисперсии УНТ (содержащих 5% функциональных групп) в н-метилпирролидоне (НМП) и циклогексаноне с концентрацией УНТ 150 мкг/мл. Объемное соотношение НМП и циклогексанона 1:4. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при параметрах ультразвука 47 кГц.

Подготовка раствора №2 для нанесения отвердителя осуществляется путем приготовления раствора отвердителя триэтилентетрамина в растворе бутанола, с концентрацией 300 мкг/мл. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 1 минуты при параметрах ультразвука 47 кГц.

Предварительно, перед нанесением растворов поверхность углеволокна обрабатывают в ультрафиолете в парах воды в течение 10 минут, при интенсивности ультрафиолетового излучения в диапазоне от $30 \text{ Вт}/\text{см}^2$, которое достигается при использовании лампы ДРТ-400 при расположении образца на расстоянии 5 см от плоскости лампы.

Нанесение раствора №1 осуществляется путем аэрозольного распыления, причем величина расхода раствора не превышает ОД мл/мин. Температура обработки в процессе нанесения составляет 90°C с помощью ИК нагревателя.

После нанесения раствора №1, проводят нанесение раствора №2 путем аэрозольного распыления, причем величина расхода раствора не превышает 0,3 мл/мин. Температура обработки в процессе нанесения составляет 80°C с помощью ИК нагревателя. Способ позволяет формировать на поверхности углеволокон разориентированную сетку УНТ покрытую молекулами отвердителя.

Повторяя методику нанесения растворов №1 и №2 примеров 1-2, варьировалась концентрация УНТ (содержащая до 10% функциональных групп) в пределах от 20 мкг/мл и менее до 250 мкг/мл и более в н-метилпирролидоне с добавлением различных растворителей с температурой кипения от 120 до 180°C из группы циклогексанон, циклогексанол, циклопентанон, диметилацетамид (структурные формулы на Фиг. 1) отдельно или в смеси, при этом добавка находится в объемном отношении от не менее 1:1 до не более 1:5 к основной дисперсии УНТ (в н-метилпирролидоне). Величина расхода раствора не превышала 0,1 мл/мин. После пропитки углеволокна любым из вышенназванных составов раствора №1 проводили тепловую обработку поверхности углеволокна при температуре в диапазоне от 45°C до 120°C . Варьировались также концентрации различных отвердителей (с амино-группами): полиэтиленполиамина, триэтилентетрамина, диэтилентриамина, тетраэтиленпентамина, м-ксилилендиамина, м-фенилендиамина, как отдельно, так и в их смеси, в растворе 2-пропанола или бутанола в пределах от 60 мкг/мл и менее до 800 мкг/мл и более. Величина расхода раствора №2 не превышала 0,3 мл/мин. После пропитки углеволокна любым из вышенназванных растворов отвердителя проводили тепловую обработку поверхности углеволокна при температуре в диапазоне от 60 до 80°C . Для более эффективной модификации волокнистого композита перед процессом последовательного аэрозольного нанесения растворов №1 и №2 дополнительно поверхность углеволокна подвергали обработке ультрафиолетом в парах воды в течение от не менее 1 минуты и до не более 15 минут, при интенсивности ультрафиолетового излучения в диапазоне от $0,5$ до $100 \text{ Вт}/\text{см}^2$ и длине волны источника в диапазоне от 200 до 400 нм.

Качество модификации композитного углеволокнистого материала во всех опытах контролировалось фотографически. В качестве образца сравнения использовали композит, полученный методом аэрозольного распыления УНТ из раствора н-метилпирролидона (Фиг. 2). При выходе параметров за заявленные пределы наблюдалось нарушение неоднородности сформированного слоя из функционализированных УНТ с отвердителем.

Источники информации

1. Патент США US 8871296 B2.
2. Патент России RU 2 400 462 C1
3. Патент России RU 2 500 695 C1
4. Патент CA 2632202 C
5. Патент Японии JP 2007070593 A
6. Sham M.L., Kim J.K. Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after U V/

Ozone and TETA treatments // Carbon. - 2006. - Т. 44. - №. 4. - С. 768-777.

7. Патент России RU 2703635 (прототип).

(57) Формула изобретения

5 1. Способ повышения прочности на разрыв волокнистых композитов с помощью упрочнения межфазной границы матрица-наполнитель углеволокон функционализированными углеродными нанотрубками (УНТ), которые наносят на поверхность углеволокна из растворов, содержащих углеродные нанотрубки, а также молекулы отвердителя, содержащие амино-группы, отличающийся тем, что

10 дисперсию УНТ в н-метилпирролидоне наносят методом аэрозольного распыления в виде отдельных микрокапель, образующих несплошной равномерно распределенный слой УНТ на поверхности углеволокна, причем величина расхода дисперсии не превышает 0,1 мл/мин, концентрация углеродных нанотрубок в дисперсии составляет от 20 до 250 мкг/мл, причем процесс нанесения дисперсии УНТ проводят с

15 одновременным нагревом поверхности углеволокна до температуры в диапазоне от 60 до 120°C; при этом для модификации поверхности углеволокна используют функционализированные углеродные нанотрубки, которые содержат от не менее 1% до не более 10% функциональных групп, причем при приготовлении дисперсии углеродных нанотрубок для аэрозольного нанесения дополнительно добавляют

20 растворитель с температурой кипения от 120 до 180°C или их смесь, из следующей группы: циклогексанон, циклогексанол, циклопентанон, диметилацетамид, который находится в объемном отношении от не менее 1:1 до не более 1:5 к дисперсии УНТ в н-метилпирролидоне; затем дополнительно методом аэрозольного распыления наносят отвердитель, выбранный из полиэтиленполиамина, или триэтилентетрамина, или

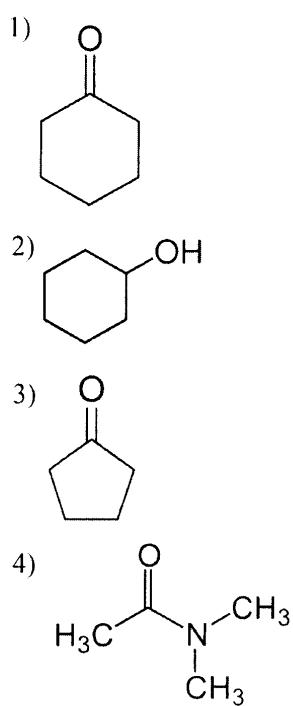
25 диэтилентриамина, или тетраэтиленпентамина, или м-ксилилендиамина, или м-фенилендиамина, или их смеси, с концентрацией в растворе 2-пропанола или бутанола от 60 до 800 мкг/мл, причем величина расхода раствора не превышает 0,3 мл/мин; при этом процесс нанесения раствора отвердителя проводят с одновременным нагревом поверхности углеволокна при температуре в диапазоне от 60 до 80°C.

30 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что перед процессом аэрозольного нанесения растворов дополнительно поверхность углеволокна подвергают обработке ультрафиолетом в парах воды в течение от не менее минуты и до не более 15 минут, при интенсивности ультрафиолетового излучения в диапазоне от 0,5 до 100 Вт/см² и длине волны источника в диапазоне от 200 до 400 нм.

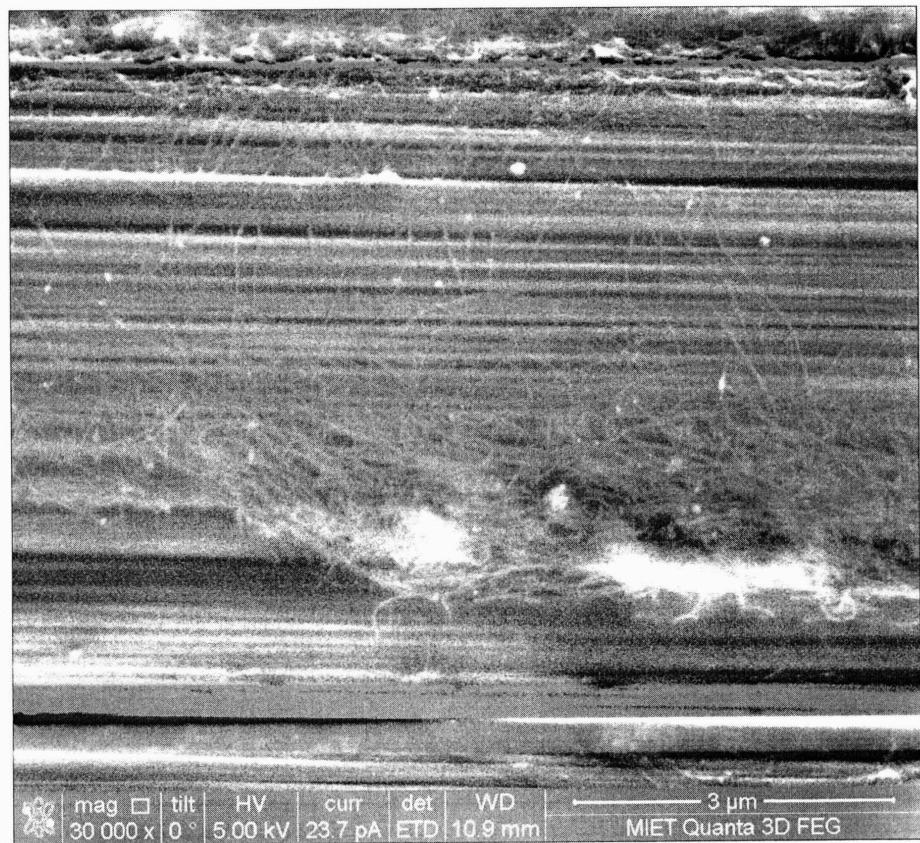
35

40

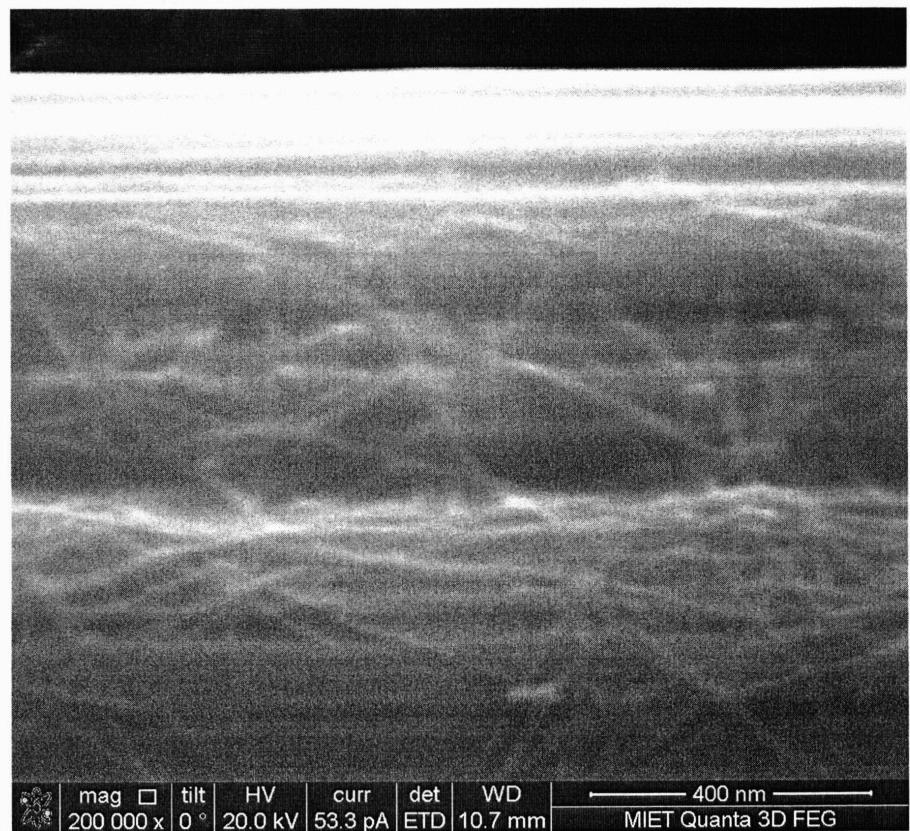
45



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3