



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C09D 201/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

C01B 32/174 (2017.01)

D01F 9/12 (2006.01)

D01F 11/10 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B05D 5/10 (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); B82B 3/0076 (2020.08); B82Y 30/00 (2020.08); D01F 9/12 (2020.08); D01F 11/00 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019145359, 31.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
31.12.2019

Дата 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. WO 2010/144161 A2,  
16.12.2010. JP 2007070593 A, 22.03.2007. CA  
2632202 A1, 05.08.2008.

(54) Способ повышения прочности на разрыв волокнистых композитов с помощью предварительной модификации углеволокон углеродными нанотрубками и молекулами, содержащими аминогруппы

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении композиционных материалов для деталей летательных аппаратов. Дисперсию углеродных нанотрубок (УНТ) в н-метилпирролидоне с концентрацией от 20 до 250 мкг/мл наносят методом аэрозольного распыления в виде отдельных микрокапель, образующих несплошной однородный слой частиц УНТ на поверхности углеволокна с одновременным нагревом его поверхности до 65-120°C. Расход дисперсии не более 0,05 мл/см<sup>2</sup> в

минуту при аэрозольном распылении в потоке газа, большем чем расход жидкости не менее чем на 3 порядка. Для пропитки углеволокон готовят раствор отвердителя, содержащего аминогруппы, в бензиловом спирте с концентрацией отвердителя 60-800 мкг/мл. Отвердитель выбирают из полиэтиленполиамины, триэтилентетрамина, диэтилентриамина, тетраэтиленпентамина, м-ксилилендиамина, м-фенилендиамина или их смеси. К бензиловому спирту можно добавить растворитель, выбранный из 2-пропанола,

этанола или бутанола или их смеси, в объемном соотношении к бензиловому спирту от 1:20 до 2:3; или растворитель, выбранный из кетонов, содержащих в качестве боковых групп R1, R2, C1-C4 алкильную группу, или их смеси; или растворитель, выбранный из ацетатов, содержащих в качестве боковой группы R3, C1-C4 алкильную группу, этиленгликоль моноэтил эфир ацетата, этиленгликоль метил эфир ацетата, в объемном соотношении к бензиловому спирту от не менее 1:10 до 1:2. Пропитку углеволокна отвердителем осуществляют методом окунания. Затем поверхность

углеволокна, модифицированного УНТ и молекулами отвердителя, термообработывают путём нагрева до 45-85°C с последующей промывкой углеволокон в растворителе, выбранном из ацетатов или кетонов, способствующем удалению лишнего, не связанного с УНТ, отвердителя. Повышается прочность на разрыв волокнистых композитов за счет формирования сетки, связанной с поверхностью углеволокна, состоящей из УНТ, окруженных молекулами отвердителя, химически взаимодействующего с молекулами связующего. 1 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 пр.

R U 2 7 4 3 5 6 6 C 1

R U 2 7 4 3 5 6 6 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09D 201/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

C01B 32/174 (2017.01)

D01F 9/12 (2006.01)

D01F 11/10 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B05D 5/10 (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); B82B 3/0076 (2020.08); B82Y 30/00 (2020.08); D01F 9/12 (2020.08); D01F 11/00 (2020.08)

(21)(22) Application: 2019145359, 31.12.2019

(24) Effective date for property rights:  
31.12.2019

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

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj  
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Baumana  
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"  
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)

(54) METHOD FOR INCREASING TENSILE STRENGTH OF FIBER COMPOSITS BY MEANS OF  
PRELIMINARY MODIFICATION OF CARBON FIBERS WITH CARBON NANOTUBES AND MOLECULES  
CONTAINING AMINO GROUPS

(57) Abstract:

FIELD: industrial chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the manufacture of composite materials for aircraft parts. A dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in n-methylpyrrolidone with a concentration of 20 to 250 µg / ml is applied by aerosol spraying in the form of individual microdrops forming a discontinuous uniform layer of CNT particles on the carbon fiber surface with simultaneous heating of its surface to 65-120 °C.

Dispersion flow rate is not more than 0.05 ml / cm<sup>2</sup> per minute with aerosol spraying in a gas flow that is not less than 3 orders of magnitude greater than the liquid flow rate. For impregnation of carbon fibers, a solution of a hardener containing amino groups is prepared in benzyl alcohol with a hardener concentration of 60-800 µg / ml. The curing agent is selected from polyethylene polyamine, triethylenetetramine, diethylene triamine,

tetraethylene pentamine, m-xylylenediamine, m-phenylenediamine, or a mixture thereof. To benzyl alcohol can be added a solvent selected from 2-propanol, ethanol or butanol or a mixture thereof, in a volume ratio to benzyl alcohol from 1:20 to 2: 3; or a solvent selected from ketones containing R1, R2, C1-C4 alkyl group as side groups, or mixtures thereof; or a solvent selected from acetates containing as a side group R3, C1-C4 alkyl group, ethylene glycol monoethyl acetate ether, ethylene glycol monomethyl acetate ether, in a volume ratio to benzyl alcohol from not less than 1:10 to 1: 2. Impregnation of carbon fiber with a hardener is carried out by dipping. Then, the surface of carbon fiber modified with CNTs and curing agent molecules is heat treated by heating to 45-85 °C, followed by washing the carbon fibers in a solvent selected from acetates or ketones, which helps to

remove excess curing agent not associated with CNTs.

EFFECT: tensile strength of fibrous composites is increased due to the formation of a network associated with the carbon fiber surface, consisting of CNTs

surrounded by molecules of a hardener that chemically interacts with binder molecules.

2 cl, 2 dwg, 2 ex

R U 2 7 4 3 5 6 6 C 1

R U 2 7 4 3 5 6 6 C 1

Изобретение относится к способам повышения прочностных свойств формируемой композитной структуры за счет улучшения взаимодействия углеволокна и эпоксидной матрицы посредством модификации поверхности углеволокна углеродными нанотрубками (УНТ) и молекулами отвердителя с амино-группами.

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

Известен способ формирования прозрачной проводящей пленки путем аэрозольного  
10 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 того, могут применяться углеродные и другие нанотрубки. В качестве наполнителя второй суспензии могут использоваться графен и различные его производные, такие  
15 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  
20 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 и однородность заполнения подложки УНТ, кроме того, не предполагается возможность использовать в качестве подложки трехмерные структуры типа макроразмерных волокон. Тогда как  
25 в предлагаемом способе обеспечивается возможность контроля степени заполнения поверхности подложки/материала на который производится нанесение УНТ и молекул отвердителя за счет подбора рецептуры растворителей и эффективной температуры термической обработки поверхности в процессе аэрозольного нанесения.

Известен способ получения нанокompозита полимер/УНТ с ориентированными УНТ  
30 с повышенной устойчивостью к радиационному облучению, механической прочностью, электропроводимостью для космических приложений, а также приложений 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  
35 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/УНТ производится в присутствии переменного магнитного поля, а нанесение нанокompозита на подложку и его термообработка происходит в присутствии  
40 постоянного магнитного поля. Недостатком приведенного способа относительно предлагаемого к патентованию 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,  
45 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

ультразвуковым воздействием с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м<sup>2</sup> [3]. Причем диспергирование УНТ 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 УНТ в связующем и сократить время формирования нанокomпозитов, обладающих повышенной прочностью за счет равномерного распределения наночастиц в нанокomпозите. 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, 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 нанокomпозита и способы его изготовления [4]. Трехмерное усиление предполагает наличие двухмерной ткани, на волокнах которой синтезируются УНТ, направленные почти перпендикулярно к плоскости волокон, составляющих ткань. Нанокomпозит состоит из трехмерного армирования и окружающего материала матрицы. Показано улучшение механических, тепловых и электрических свойств нанокomпозита 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 нанокomпозита 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 нанокomпозите. Тем не менее, способ по данному патенту, в частности описывает не 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 настолько термостойкими.

Известен способ модификации препрега [5], 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 в отличие от [5] предлагается нанесение УНТ аэрозольным способом, что способствует существенному улучшению распределения УНТ по поверхности углеволокна. При этом последующая пропитка углеволокон отвердителем и дальнейшая его смывка обеспечивает эффективное связывание молекул отвердителя с УНТ, при удалении лишнего отвердителя. При этом, нанесение на углеволокна растворов происходит при дополнительной термической обработке поверхности в диапазоне температур от 65 до 120°C, что способствует лучшему связыванию УНТ с углеволокном. Также, существенно отличаются концентрации УНТ и молекул отвердителя в приготавливаемом растворе, что в конечном

итоге способствует уменьшению затрат на обработку материала углеволокон.

Известна работа [6], в которой поверхность УНТ была успешно модифицирована с использованием УФ/озоновой обработки и раствора триэтилентетрамина (ТЭТА) для использования в качестве усиления для композитов с полимерной матрицей.

5 Обработка поверхности нанотрубок раствором триэтилентетрамина (ТЭТА) способствует пришиванию к поверхности амино-групп, за счет прикрепления молекул ТЭТА к поверхности CNT. Показано, что дисперсия нанотрубок в эпоксидной матрице значительно улучшилась после обработок УФ/О<sub>3</sub> и ТЭТА из-за изменения  
10 термодинамических характеристик поверхности нанотрубок от гидрофобной к гидрофильной природе, наряду с улучшенным химическим взаимодействием между УНТ и полимером. В работе [6] основная задача исследования состояла в повышении однородности диспергирования МУНТ в объеме эпоксидной смолы. В отличие от этого, в предлагаемом к патентованию изобретении, предлагается аэрозольное нанесение УНТ и пропитка раствором ТЭТА (или полиэтиленполиамина (ПЭПА)) углеволокон  
15 для улучшения связывания углеволокон с полимерной матрицей. При этом решается проблема однородности диспергирования УНТ в объеме эпоксидной смолы без ухудшения параметров формируемой композитной структуры.

Особенностями способов повышения механической прочности в приведенных выше патентах [1-6] является использование тех или иных наноразмерных материалов,  
20 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  
25 сложности диспергирования УНТ и нанесения из нестабильных коллоидных растворов.

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  
30 на углеволокна углеродных нанотрубок и молекул отвердителя, выбранных из аминоэтилпиперазина и пентаэтиленгексамина. При этом концентрация УНТ выбрана в диапазоне от 200 до 500 мкг/мл, а концентрация отвердителя в диапазоне от 150 до 200 мкг/мл. В предлагаемом к патентованию изобретении предлагается использовать в качестве отвердителя, содержащего молекулы амино-групп, ТЭТА или ПЭПА. Также предлагается использовать вместо нанесения УНТ окунанием нанесение аэрозольным  
35 методом с одновременным термическим нагревом поверхности 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 УНТ и молекул  
40 отвердителя проводится последовательно, а не в едином растворе, при этом подбор рецептуры растворителей обеспечивает оптимальное смачивание поверхности углеволокон для однородного распределения как частиц УНТ, так и молекул отвердителя.

Раскрытие изобретения

45 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, в итоге ведет к повышению прочности всего композита.

Техническим результатом является разработка способа формирования сетки углеродных нанотрубок связанной с углеволокном и окруженных молекулами отвердителя, химически взаимодействующего с молекулами связующего. При этом улучшение связывания эпоксигрупп с углеволокном достигается за счет улучшения смачиваемости углеволокна смолой при пропитке, за счет подбора эффективных растворителей, входящих в состав наносимых на поверхность углеволокон растворов.

Концентрация УНТ в дисперсии подобрана исходя из необходимости покрытия сеткой разориентированных УНТ поверхности углеволокна, при этом обеспечив приемлемую однородность. Увеличением концентрации УНТ в дисперсии, выше предложенной (250 мкг/мл) в изобретении, ведет к увеличению нестабильности системы в целом (образования конгломератов и выпадении в осадок из 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 неоправданно экономически, в связи с длительностью нанесения слоя для однородного формирования сетки УНТ, т.к. при такой концентрации наносится практически один растворитель.

Добавление молекул отвердителя с амино-группами к раствору УНТ необходимо для покрытия УНТ молекулами отвердителя и связыванием с карбоксильными 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 нахождения молекул отвердителя в свободной форме. Выбор молекул отвердителя из полиэтиленполиамина или триэтилететрамина, имеющих амино-группы, объясняется перспективой улучшения связи амино-групп с эпокси-группами эпоксидной смолы.

Модифицирующий поверхность углеволокон раствор наносится путем аэрозольного итеррационного распыления в потоке газа большем, чем расход жидкости не менее чем на 3 порядка, с одновременным нагревом поверхности углеволокна до температуры в диапазоне от 65 до 120°C. Выбранный за основу метод модификации поверхности углеволокон способствует более равномерному распределению модифицирующих волокон УНТ с молекулами отвердителя за счет микрокапельного режима нанесения. При этом дополнительная термическая обработка модифицирующего углеволокна раствора, в процессе пропитки, которая находится в диапазоне от 65 до 120°C позволяет увеличить взаимодействие с углеволокном. Предложенный в качестве растворителя для УНТ н-метилпирролидон (НМП), является стандартным растворителем для УНТ.

Раствор отвердителя (ТЭТА или ПЭПА) для пропитки углеволокон после аэрозольного нанесения УНТ готовится в растворе бензилового спирта и 2-пропанола с массовой концентрацией в диапазоне от 60 мкг/мл до 800 мкг/мл. Нижний предел концентрации отвердителя связан неэффективности дальнейшего снижения концентрации раствора и связывания с УНТ, что не вносит заметного эффекта в характер связи углеволокна и полимерной матрицы. При этом верхний предел ограничен концентрацией УНТ, осаждаемых на поверхность углеволокна, т.к. увеличение количества не связанных с УНТ молекул отвердителя ведет к формированию дефектов на границе углеволокно/полимерная матрица и снижению прочностных характеристик композитной структуры.



После пропитки осуществляется термическая обработка материала в диапазоне температур от 45 до 85°C. Выбранный температурный диапазон обусловлен тем, что нагрев отвердителя способствует лучшему связыванию молекул отвердителя с УНТ. Нагрев выше температуры в 85°C может приводить к перераспределению УНТ на поверхности углеволокна и образованию конгломератов снижающих прочностные свойства композитной структуры. Пропитка при температуре менее 45°C снижает эффективность связывания с УНТ. Последующая отмывка в растворителе (например, ацетоне) позволяет удалить с поверхности углеволокна молекулы отвердителя, не связанные с УНТ, что важно, т.к. наличие свободного отвердителя на в объеме композитной матрицы приводит к формированию дефектов в структуре и снижению прочностных характеристик.

Также дополнительно возможно добавление растворителей с различной температурой кипения к раствору отвердителя в бензиловом спирте для повышения эффективности связывания УНТ с молекулами отвердителя и изменения смачиваемости углеволокон при последующей пропитке эпоксидной смолой, за счет наличия остаточного растворителя на поверхности углеволокон.

При этом возможно добавление в качестве дополнительного растворителя или их смесей выбранного из следующего списка: 1) 2-пропанол, бутанола, этанола, 2) кетоны, содержащие в качестве боковых групп R1, R2, C1-C4 алкильную группу, 3) ацетаты, содержащие в качестве боковой групп R3, C1-C4 алкильную группу, этиленгликоль моноэтил эфир ацетат, этиленгликоль метил эфир ацетат; соответствующие структурные формулы которых представлены на Фиг. 2., в объемном соотношении от не менее 1:10 до 1:2 к бензиловому спирту. При этом, добавление дополнительных растворителей способствует повышению гидрофильности углеволокон и как следствие повышению эффективности пропитки молекулами отвердителя.

Температурный диапазон в описываемом изобретении выбран с учетом температуры кипения подобранных растворителей как для УНТ, так и отвердителя. 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 УНТ по поверхности углеволокна.

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 ( $F_{\text{max\_мод}}=3815$  МПа) по отношению к немодифицированному композитному материалу ( $F_{\text{max\_чист}}=3166$  МПа) на 17%, при отсутствии ухудшения  $E_{\text{мод}}$  для модифицированного композита ( $E_{\text{чист}}=167$  ГПа) при  $E_{\text{мод}}=166$  ГПа для немодифицированного композита.

Изобретение иллюстрируется графическими материалами:

На Фиг. 1 представлен результат осуществления изобретения по примеру, в котором углеволокно модифицировано разориентированной сеткой углеродных нанотрубок, которые нанесены на углеволокна методом аэрозольного распыления из раствора н-метилпирролидона.

На Фиг. 2 представлены структурные формулы кетонов, содержащих в качестве боковых групп R1, R2 C1-C4 алкильную группу, и ацетатов, содержащих в качестве

боковой групп R3, C1-C4 алкильную группу.

Пример осуществления изобретения

Пример 1.

Подготовка раствора №1 для нанесения УНТ осуществляется путем приготовления смеси УНТ в н-метилпирролидоне с концентрацией УНТ 100 мкг/мл. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при параметрах ультразвука 47 кГц.

Подготовка раствора №2 для пропитки отвердителем углеволокон осуществляется путем приготовления раствора отвердителя триэтилентетрамина в растворителе бензиловом спирте, 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 в потоке газа большем, чем расход жидкости не менее чем на 3 порядка. Расход раствора при аэрозольном распылении составляет  $0,05 \text{ мл/см}^2$ . Температура обработки в процессе нанесения составляет  $80^\circ\text{C}$ , например с помощью ИК нагревателя.

После нанесения УНТ осуществляется пропитка углеволокон отвердителем (раствор №2), в течение 5 минут, а затем термическая обработка материала при  $60^\circ\text{C}$ .

После пропитки отвердителем, проводят очистку углеволокон от остаточного отвердителя путем промывки углеволокон в ацетоне. После очистки углеволокна сушат при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

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

Пример 2.

Подготовка раствора №1 для нанесения УНТ осуществляется путем приготовления смеси УНТ в н-метилпирролидоне с концентрацией УНТ 150 мкг/мл. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при параметрах ультразвука 47 кГц.

Подготовка раствора №2 для пропитки отвердителем углеволокон осуществляется путем приготовления раствора отвердителя триэтилентетрамина в смеси растворителей бензиловом спирте и 2-пропаноле, с концентрацией 250 мкг/мл. Взаимное объемное отношение бензинового спирта к 2-пропанолу составляет 1:10. Раствор дополнительно обрабатывается в ультразвуковой ванне в течение 1 минуты при параметрах ультразвука 47 кГц.

Нанесение раствора №1 осуществляется путем аэрозольного распыления в потоке газа большем, чем расход жидкости не менее чем на 3 порядка. Расход раствора при аэрозольном распылении составляет  $0,05 \text{ мл/см}^2$ . Температура обработки в процессе нанесения составляет  $80^\circ\text{C}$ , например с помощью ИК нагревателя.

После нанесения УНТ осуществляется пропитка углеволокон отвердителем (раствор №2), в течение 5 минут, а затем термическая обработка материала при  $60^\circ\text{C}$ .

После пропитки отвердителем, проводят очистку углеволокон от остаточного отвердителя путем промывки углеволокон в ацетоне. После очистки углеволокна сушат при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

Способ позволяет формировать на поверхности углеволокон равномерную разориентированную сетку УНТ покрытых молекулами отвердителя.

Повторяя методику нанесения растворов №1 и №2 примеров 1-2, варьировались концентрации УНТ в пределах от 20 мкг/мл и менее до 250 мкг/мл и более, а также концентрации различных отвердителей (с амино-группами): полиэтиленполиамин, триэтилентетрамин, диэтилентриамин, тетраэтиленпентамин, м-ксилилендиамин, м-

фенилендиамин, как отдельно, так и в их смеси, в пределах от 60 мкг/мл и менее и до 800 мкг/мл и более.

При этом для поиска оптимального растворителя для отвердителя, к бензиловому спирту дополнительно, помимо 2-пропанола (пример 2), добавляли растворитель (или их смесь), выбранный из группы: спирты 1) 2-пропанола, этанола или бутанола, в объемном соотношении от 1:20 до 2:3;

2) кетоны, содержащие в качестве боковых групп R1, R2, C1-C4 алкильную группу;

3) ацетаты, содержащие в качестве боковой группы R3, C1-C4 алкильную группу, этиленгликоль моноэтил эфир ацетат, этиленгликоль монометил эфир ацетат, для групп кетонов и ацетатов, в т.ч. представленных структурно на Фиг. 2, в объемном соотношении от не менее 1:10 до 1:2 по отношению к бензиловому спирту.

После пропитки углеволокна любым из вышеназванных растворов отвердителя проводили термическую обработку поверхности углеволокна при температуре в диапазоне от 45°C до 85°C.

Качество модификации композитного углеволокнистого материала во всех опытах контролировалось фотографически. При выходе параметров за заявленные пределы наблюдалось нарушение неоднородности сформированного слоя из УНТ с отвердителем.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ повышения прочности на разрыв волокнистых композитов с помощью предварительной модификации углеволокон углеродными нанотрубками (УНТ) и молекулами отвердителя, содержащими аминокислоты, отличающийся тем, что дисперсию УНТ в н-метилпирролидоне наносят методом аэрозольного распыления в виде отдельных микрокапель, образующих несплошной однородный слой частиц УНТ на поверхности углеволокна, для чего обеспечивают расход дисперсии не более 0,05 мл/см<sup>2</sup> в минуту при аэрозольном распылении в потоке газа, большем чем расход жидкости не менее чем на 3 порядка, при этом концентрация углеродных нанотрубок в дисперсии составляет от 20 до 250 мкг/мл, при этом процесс аэрозольного распыления проводят с одновременным нагревом поверхности углеволокна до температуры в диапазоне от 65 до 120°C;

после нанесения слоя углеродных нанотрубок осуществляют методом окунания пропитку углеволокна отвердителем, выбранным из полиэтиленполиамина, или триэтилентетрамина, или диэтилентриамина, или тетраэтиленпентамина, или м-ксилилендиамина, или м-фенилендиамина, или их смеси, с концентрацией от 60 до 800 мкг/мл в бензиловом спирте, причем после пропитки углеволокна раствором отвердителя проводят термическую обработку поверхности углеволокна до температуры в диапазоне от 45 до 85°C с последующей промывкой углеволокон в растворителе, выбранном из ацетатов или кетонов, способствующем удалению лишнего, не связанного с УНТ, отвердителя.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что при приготовлении раствора для пропитки углеволокон отвердителем к растворителю - бензиловому спирту дополнительно добавляют растворитель или смесь, выбранные из 1) 2-пропанола, этанола или бутанола, в объемном соотношении от 1:20 до 2:3; к растворителю - бензиловому спирту дополнительно добавляют растворитель или их смесь из группы 2) кетоны, содержащие в качестве боковых групп R1, R2, C1-C4 алкильную группу, 3) ацетаты, содержащие в качестве боковой группы R3, C1-C4 алкильную группу, этиленгликоль моноэтил эфир ацетат, этиленгликоль монометил эфир ацетат, в объемном соотношении от не менее

1:10 до 1:2 к бензиловому спирту.

5

10

15

20

25

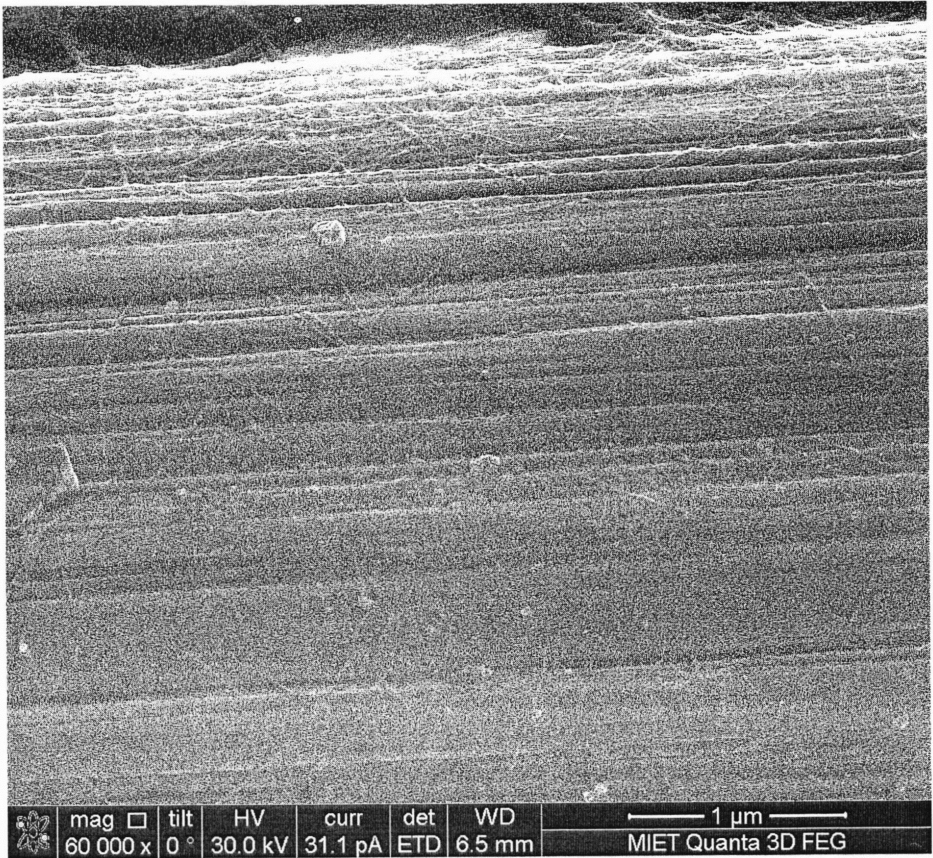
30

35

40

45

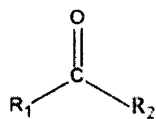
1



Фиг. 1

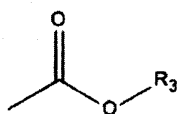
2

1)



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH}_3, \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array},$   
 $\text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

2)



$\text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3, \text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3, \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \end{array},$   
 $\text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}, \text{CH}_2\text{-CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}, \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

Фиг. 2