



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/06 (2024.08); C08K 3/04 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024103838, 15.02.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.02.2024

Дата регистрации:
09.01.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.02.2024

(45) Опубликовано: 09.01.2025 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

105005, Москва, вн.тер.г. Муниципальный
округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.
1, ФГБОУ ВО МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Амелина Ксения Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),
Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
Чуков Николай Александрович (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: GB 1010197 A, 17.11.1965. RU 2579115
C1, 27.03.2016. NECTARIOS VIDAKIS,
MARCOS PETOUSIS, NIKOLAOS
MICHAILIDIS, NIKOLAOS MOUNTAKIS,
APOSTOLOS ARGYROS, MARIZA
SPIRIDAKI, AMALIA MOUTSOPOULOU,
VASSILIS PAPADAKIS AND COSTAS
CHARITIDIS "HIGH-DENSITY
POLYETHYLENE/CARBON BLACK
COMPOSITES IN MATERIAL EXTRUSION
ADDITIVE MANUFACTURING:
CONDUCTIVITY, (см. прод.)

(54) Электропроводящий морозостойкий полимерный композиционный материал

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к области
полимерных композиционных материалов с
электропроводящими свойствами и улучшенной
морозостойкостью для изготовления или
футеровки трубо- и газопроводов при
необходимости их антистатической защиты и
использовании в экстремальных климатических
условиях, в том числе в Арктическом регионе.

Электропроводящий морозостойкий полимерный
композиционный материал включает 68-90 мас.%
полиэтилена высокой плотности, 7-22,5 мас.%
технического углерода и 3-9,5 мас.%
полибутадиена. Полученный композиционный
материал обладает удельным электрическим
сопротивлением от 10^4 до 10^6 Ом·м и
морозостойкостью от -60°C. 2 табл., 5 пр.

(56) (продолжение):

THERMAL, RHEOLOGICAL, AND MECHANICAL RESPONSES", POLYMERS, 2023, 15, 4717, 1-20. М.Е.
САВВИНОВА "ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ", ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН,

R U 2 8 3 2 8 2 3 C 1

R U 2 8 3 2 8 2 3 C 1

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
C08L 23/06 (2024.08); *C08K 3/04* (2024.08)(21)(22) Application: **2024103838, 15.02.2024**(24) Effective date for property rights:
15.02.2024Registration date:
09.01.2025

Priority:

(22) Date of filing: **15.02.2024**(45) Date of publication: **09.01.2025** Bull. № 1

Mail address:

**105005, Moskva, vn.ter.g. Munitsipalnyj okrug
Basmannyj, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
FGBOU VO MGTU im. N.E. Baumana, Amelina
Kseniya Evgenevna**

(72) Inventor(s):

**Neliub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Borodulin Aleksei Sergeevich (RU),
Chukov Nikolai Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Moskovskii gosudarstvennyi
tekhnicheskii universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyi issledovatel'skii universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)**(54) **ELECTROCONDUCTIVE FROST-RESISTANT POLYMER COMPOSITE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to polymer composite materials with electroconductive properties and improved frost resistance for fabrication or lining of pipelines and gas pipelines when their antistatic protection is required and for use in extreme climatic conditions, including in the Arctic region. Electroconductive frost-resistant polymer composite

material contains 68-90 wt.% of high-density polyethylene, 7-22.5 wt.% of technical carbon and 3-9.5 wt.% of polybutadiene.

EFFECT: obtained composite material has specific electrical resistance from 10^4 to 10^6 Ohm-m and frost resistance from -60 °C.

1 cl, 2 tbl, 5 ex

Изобретение относится к области полимерных композиционных материалов матрицей из полиэтилена высокой плотности, наполненной техническим углеродом в качестве электропроводящего компонента и полибутадиена в качестве модификатора морозостойкости в следующих пропорциях:

- Полиэтилен высокой плотности – 63 – 90% масс.
- Технический углерод – 7-25% масс.
- Полибутадиен – 3-12% масс.

Полученные композиции обладают удельным электрическим сопротивлением от 10^4 до 10^6 Ом·м, морозостойкостью от -60°C и физико-механическими характеристиками, достаточными для изготовления трубопроводов или футеровки внутренних поверхностей трубопроводов, требующих отведения статического электричества.

Известна электропроводящая композиция, содержащая распределенные в полимерном связующем частицы электропроводящего вещества и частицы электроизолирующего вещества (патент США US5196145 TEMPERATURE SELF-CONTROLLING HEATING COMPOSITION, МПК H01B1/06, опубл. 1993-03-23). Указанная композиция содержит от 15 до 60 вес.% кристаллического полимера - полиэтилена или модифицированного полярными группами полиэтилена от 15 до 60 вес.% эластомера, совместимого с кристаллическим полиэтиленом и от 15 до 60 вес.% черного углерода. В качестве полярной группы используют гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы. В качестве полимерного связующего используют термопластичные эластомеры, например, бутадиен-стирольный полимер или малеиновый ангидрид.

Недостатками вышеописанной композиции являются низкая морозостойкость в пределах до -30°C и потеря механических характеристик при высоких содержания «черного углерода».

Известна ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩАЯ ПЕРОКСИДНОСШИВАЕМАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЭКРАНОВ СИЛОВЫХ КАБЕЛЕЙ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ (патент RU2606380 Опубликовано: 10.01.2017 Бюл. № 1) включающая (мас.%): полиолефин (49-62), бензопропионовой кислоты 3,5-бис(1,1-диметиэтил)-4-гидрокси-2-[3-[3,5-бис(1,1-диметиэтил)-4-гидроксифенил]-1-оксо-пропил]гидразид (0,05-0,20), тетра-бис-метилена-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат) (0,05-0,20), органическую перекись (0,2-1,9), технический углерод с удельным объемным сопротивлением при содержании в полимере $\rho=10\pm 6$ Ом·см (29-34), технический углерод с удельным объемным сопротивлением при содержании в полимере $\rho=5\pm 3$ Ом·см (2,5-5), 4,4'-тиабис(6-трет-бутил-м-крезол) (0,05-0,25), стеарат цинка (0,15-1,0), полиэтиленовый воск (3-9), высокомолекулярный силоксан (0,5-1,5). Показанная композиция обладает повышенными механическими свойствами и достаточным значением удельного объемного сопротивления, при этом обеспечивает гладкость поверхности раздела электропроводящего экрана и изоляционного слоя.

Недостатком предложенной композиции является высокая тепловая деформация и значительное снижение физико-механических характеристик материала при температурах ниже -30°C .

Известна ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩАЯ РЕЗИСТИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ (патент RU2240616 Опубликовано: 20.11.2004 Бюл. № 32) с повышенным диапазоном рабочих температур, заданным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), повышенной плотностью тока, исключением старения и высокой химической стойкостью. В электропроводящей композиции, содержащей распределенные в полимерном связующем частицы электропроводящего вещества и частицы электроизолирующего вещества, согласно изобретению она дополнительно содержит

вещество, регулирующее температурный коэффициент сопротивления, состоящее из силицидов железа, при этом содержание кремния в силицидах железа находится в пределах 14,3-81,0 вес.%, в качестве полимерного связующего и электроизолирующего вещества использованы термостойкие полимеры, а в качестве электропроводящего вещества использованы пиролитический графит и никель при следующем соотношении компонентов, вес.%: полимерное связующее 24-62, электропроводящее вещество 16-55, регулирующее вещество 20-50.

Недостатком рассматриваемой композиции является использование в качестве сырья термостойких полимеров, которые характеризуются высокой ценой.

Известен ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ (патент RU2365604 Опубликовано: 27.08.2009 Бюл. № 24) для изготовления электронагревательных элементов, применяющихся для обогрева трубопроводов, предназначенных для транспортировки высоковязких продуктов. Материал по изобретению содержит, мас.%: резиновую смесь марки В-14 - 50-55, сверхвысокомолекулярный полиэтилен - 15-20, кокс - 30-35. Кокс предварительно смешан со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом.

Недостатком указанной композиции являются низкие показатели прочности и высокая хрупкость при низких температурах.

Известен СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (патент RU2681634 Опубликовано: 11.03.2019 Бюл. № 8) для использования в радиоэлектронике для изготовления морозостойких изделий, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями. Способ включает смешивание сверхвысокомолекулярного полиэтилена, электропроводящих углеродных нанотрубок в неполярном органическом растворителе, в котором в раствор сверхвысокомолекулярного полиэтилена в неполярном органическом растворителе с соотношением 0.07 об.% добавляют навеску электропроводящих углеродных нанотрубок, смесь подвергают ультразвуковому диспергированию с интенсивностью 290 Вт/см² в течение 20 минут при температуре 125°C, полученный гомогенный раствор фильтруют и осадок сушат. Технический результат: получен композиционный материал с высокой морозостойкостью, износостойкостью и стойкостью в агрессивных средах, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями.

Недостатками данного композиционного материала является сложность переработки высокомолекулярного полиэтилена и низкое удельное сопротивление, недостаточное для удаления статического электричества с поверхности материала.

Задача изобретения и технический результат: получение полимерных композиционных материалов для изготовления трубопроводов или футеровки трубопроводов с электрическими характеристиками, достаточными для удаления статического электричества со своей поверхности (т.е. обладать удельным электрическим сопротивлением менее 10⁷ Ом·м согласно ГОСТ 12.4 124-83 «Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования») и работающих при экстремально низких температурах.

Для решения задачи предлагается композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности в качестве матрицы, наполненной техническим углеродом в качестве электропроводящего наполнителя, и полибутадиена в качестве модификатора морозостойкости.

Решение задачи обуславливается равномерным распределением электропроводящего

углеродного наполнителя в диэлектрической полиэтиленовой матрице. Вместе с тем наличие полибутадиена повышает морозостойкость композиции.

Композиция изготавливается при помощи двухшнекового экструдера (с конструктивным параметром длина к диаметру L/D не менее 30) следующим образом. В бункер двухшнекового экструдера подается предварительно высушенный полиэтилен высокой плотности и отдельно шнековым дозатором технический углерод. В зоне загрузки полиэтилен и технический углерод захватываются однонаправленно вращающимися шнеками в 1-й температурной зоне и транспортируются ими в обогреваемые зоны цилиндра экструдера. Полимерный материал размягчается, плавится и смешивается с техническим углеродом во 2-6-й зонах. Диспергирование высокодисперсного технического углерода завершается в смесительной 7-й зоне между кулачковыми насадками. С помощью бокового питателя в 7 зону подается полибутадиен. В 8-10-й зонах происходит гомогенизации расплава композиции. Затем расплав продавливается через отверстия экструзионной фильеры и выходит из неё в виде прутков. Горячие прутки попадают в охлаждающую ванну с проточной холодной водой, где остывают и отвердевают. Избыток воды снимается специальными щетками. Отвердевшие прутки направляются в гранулирующее устройство с роторным ножом, где он измельчается до гранул длиной 2,5-3,0 мм. Диаметр гранул регулируется диаметром фильеры и составляет 2,0-2,5 мм. Полученные гранулы могут перерабатываться типовыми технологическими процессами в трубы или футеровочные пластины.

Основные данные режима получения композитного материала

№	Технологические параметры	Значение
1	Скорость вращения дозатора, 1/мин	Регулируется в зависимости от концентрации технического углерода
2	Температура материального цилиндра экструдера по зонам, °C	50 200 270 290
3	Температура фильеры, °C	290
4	Скорость вращения шнеков, 1/мин	150
5	Температура охлаждающей воды, °C	15
6	Скорость вращения роторного ножа, 1/мин	100

Техническим результатом изобретения являются композиционные материалы со следующими характеристиками:

Композиция	Морозостойкость, °C (прим.: с запасом)	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м
Пример 1 (Полиэтилен 90%; технический углерод 7%; полибутадиен 3%)	-60,0°C	$1,0 \times 10^5$
Пример 2 (Полиэтилен 87%; технический углерод 10%; полибутадиен 3%)	-60,1°C	$4,5 \times 10^4$
Пример 3 (Полиэтилен 76%; технический углерод 15%; полибутадиен 9%)	-62,3°C	$7,6 \times 10^4$
Пример 4 (Полиэтилен 68%; технический углерод 20%; полибутадиен 12%)	-66,7°	$1,4 \times 10^4$
Пример 5 (Полиэтилен 63%; технический углерод 25%; полибутадиен 12%)	-68,4°C	$4,3 \times 10^4$

Из полученных в примерах характеристик следует, что электропроводящий морозостойкий полимерный композиционный материал обладает необходимой удельной электрической проводимостью от 10^4 до 10^5 Ом·м для отведения статического электричества с внутренних поверхностей трубопроводов, морозостойкостью от -60°C

и более и может применяться в качестве антистатического материала (в соответствии с ГОСТ 12.4 124-83, «Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования»). Данный материал может быть востребован для изготовления трубопроводов, требующих защиты от статического электричества, например, при транспортировки сыпучих или порошковых материалов, легковоспламеняющихся жидкостей и т.п. и работающих в экстремально низких температурах.

(57) Формула изобретения

Электропроводящий морозостойкий полимерный композиционный материал для защиты трубопроводов от статического электричества при экстремально низких температурах, включающий полиэтилен высокой плотности 68-90 мас.%, технический углерод 7-22,5 мас.% и полибутадиен 3-9,5 мас.%.