



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013122081/05, 15.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.05.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.05.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2014 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: (см. прод.)

Адрес для переписки:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1,
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦЗИС (для НОЦ
НМКН)

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),
Буянов Иван Андреевич (RU),
Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
Чуднов Илья Владимирович (RU),
Миронов Юрий Михайлович (RU),
Булышко Александр Вадимович (RU),
Башков Валерий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕРМОПЛАСТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области полимеров, а именно к области создания многофункциональных нанокпозиционных материалов, и может быть использовано для получения конструкционных материалов с повышенными механическими и теплофизическими характеристиками, стойкими к агрессивным средам, например, в производстве пластиковых оболочек кабелей электротехнической промышленности, пленочных упаковочных материалов, мешков, тары, пластиковых труб. Способ получения наномодифицированного термопласта включает получение наномодифицированного связующего путем подготовки с помощью ультразвукового воздействия мощностью от 1 до 5 кВт и амплитудой от 20 до 80 мкм концентрата

диспергированием частиц наномодификатора в полимерной матрице - смоле и введением полученного концентрата в связующее, после чего с последующим перемешиванием осуществляют получение наномодифицированного термопласта. В качестве полимерной матрицы используют расплав, по меньшей мере, одного термопласта с вязкостью не менее 10 сП в диапазоне температур, обусловленных условиями переработки термопласта в расплавленном состоянии, а именно от 120 до 200°C. Достижимый технический результат заключается в получении термопластичного полимерного нанокмозита с повышенным уровнем деформационно-прочностных характеристик. 1 з.п. ф-лы, 6 табл.

(56) (продолжение):

RU 2415884 C2, 10.04.2011; US 2005122834 A1, 09.06.2005; RU 2414492 C2, 20.03.2011; RU 2446187 C2, 27.03.2012; RU 2278028 C1, 20.06.2006.

RU 2 547 103 C2

RU 2 547 103 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 547 103**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.
C08J 3/20 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013122081/05, 15.05.2013

(24) Effective date for property rights:
15.05.2013

Priority:

(22) Date of filing: 15.05.2013

(43) Application published: 20.11.2014 Bull. № 32

(45) Date of publication: 10.04.2015 Bull. № 10

Mail address:

105005, Moskva, 2-ja Baumanskaja ul., 5, str. 1,
MGTU im. N.Eh. Baumana, TsZIS (dlja NOTs
NMKN)

(72) Inventor(s):

Neljub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Bujanov Ivan Andreevich (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Chudnov Il'ja Vladimirovich (RU),
Mironov Jurij Mikhajlovich (RU),
Bulynko Aleksandr Vadimovich (RU),
Bashkov Valerij Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet imeni
N.Eh. Baumana" (MGTU im. N.Eh. Baumana)
(RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING NANOMODIFIED THERMOPLASTIC**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polymers and specifically to production of multifunctional nanocomposite materials, and can be used to produce structural materials with improved mechanical and thermophysical properties, which are resistant to aggressive media, for example in production of plastic cable sheaths for the electrical industry, film packaging materials, sacks, containers and plastic tubes. The method of producing nanomodified thermoplastic includes obtaining nanomodified binder by exposing a concentrate to ultrasound with power of 1-5 kW and amplitude of 20-80 mcm with dispersion of particles

of a nanomodifier in a polymer matrix - resin and adding the obtained concentrate to the binder, after which the nanomodified thermoplastic is obtained with subsequent mixing. The polymer matrix used is a melt of at least one thermoplastic with viscosity of not less than 10 cP in a temperature range resulting from conditions of processing the thermoplastic in molten state, particularly from 120 to 200°C.

EFFECT: obtaining a thermoplastic polymer nanocomposite with improved deformation-strength properties.

2 cl, 6 tbl

R U
2 5 4 7 1 0 3
C 2

R U
2 5 4 7 1 0 3
C 2

Область техники

Изобретение относится к области полимеров, а именно к области создания многофункциональных нанокomпозиционных материалов, и может быть использовано для получения конструкционных материалов с повышенными механическими и теплофизическими характеристиками, стойкими к агрессивным средам, например, в производстве пластиковых оболочек кабелей электротехнической промышленности, пленочных упаковочных материалов, мешков, тары, пластиковых труб и т.п.

Уровень техники

Нанонаполнители, используемые для получения композитов конструкционного назначения, обычно представляют собой твердые дисперсии (порошки), в которых наночастицы агломерированы. В существующих традиционных схемах получения композитов путем введения таких дисперсий в расплав полимерной матрицы разрушения агломератов от сдвиговых напряжений, возникающих при смешении композитов тем или иным способом, не происходит. Более того, при сдвиге может происходить концентрирование агломерированных частиц в виде стрингов («шнуров») (см. В.Г.Куличихин, А.В.Семаков, В.В.Карбушев и др. Переход хаос-порядок в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокomпозитов. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2009. Т. 51. №11. С. 2044-2054).

В результате не удается получить нанокomпозит, характеризующийся высокой дисперсностью и однородностью распределения частиц наполнителя в полимерной матрице.

Однако возможны и другие варианты ввода наномодификаторов для получения многофункциональных, в том числе конструкционных, нанокomпозиционных материалов.

В патентах RU №2441835 (МПК В82В 3/00, С08J 3/20, В29В 13/00, С08L 101/12, С08К 9/00, С08К 9/04, С08К 3/34, опубл. 10.02.2012) и RU №2446187 (МПК С08J 3/20, В82В 3/00, опубл. 27.03.2012) предложены способы ввода наномодификаторов в расплав полимера при экструдировании термопласта.

В патенте RU №2441835 указан способ, в котором на первой стадии термопласт - полиэтилен низкой плотности подвергают высокотемпературному сдвиговому измельчению в одношнековом диспергаторе, после чего полиэтилен низкой плотности изменяет свою кристаллическую структуру. При этом факт изменения структуры полимера термопласта является определяющим, как указано в патенте, так как благодаря ему улучшается адгезионное взаимодействие наномодификатора и полимера. Полученный таким образом полимер измельчают, отсеивают нужную фракцию (0,63 мм) и только после этого производят смешение наномодификатора и термопласта при экструдировании. Дополнительное ультразвуковое воздействие для эффективного перемешивания и гомогенизации отсутствует.

Основным недостатком данного способа является необходимость в предварительном изменении структуры полимерного материала - термопласта: а изменение структуры полимерного материала может приводить как к усложнению условий переработки термопласта, так и к ухудшению качества получаемых изделий. Это не позволяет работать с промышленными партиями полимера и часто требует дополнительных трудоемких и дорогостоящих исследований по определению совместимости термопласта с нанонаполнителем.

В патенте RU №2446187 предложен способ по смещению термопласта с наполнителем - нанодиазом детонационного синтеза (ДНА), в расплаве термопласта в режиме упругой неустойчивости для достижения мощных сдвиговых деформаций. Для этого

выбирают температуру и напряжение сдвига, обеспечивающие значение числа Вайссенберга не менее 10.

Основным недостатком данного способа является необходимость в затратном обеспечении условий переработки. Как отмечают сами авторы патента, определение 5 условий, при которых число Вайссенберга было бы не менее 10, требует проведения специализированных научно-исследовательских работ, что далеко не всегда возможно и экономически оправдано.

Наиболее близким к заявленному изобретению (прототипом) является способ получения нанокompозита по патенту RU №2415884 (МПК C08J 3/20, C08J 5/04, B32B2 10 7/18, опубл. 10.06.2010 г.). Этот способ включает получение концентрата путем диспергирования частиц наномодификатора в матрице в процессе ультразвукового воздействия и введение упомянутого концентрата в связующее, в качестве матрицы и связующего используют, по меньшей мере, одну конденсационную смолу с вязкостью более 600 сП, а ультразвуковое воздействие при получении концентрата осуществляют 15 с мощностью излучения от 1 до 5 кВт и амплитудой от 20 до 80 мкм.

Ограничением указанного способа является то, что полимерная матрица нанокompозита ограничена конденсационными смолами, которые находятся в жидком состоянии, и не может быть использована для гораздо более широко применяемых в промышленности термопластичных полимеров при всех тех условиях, которые указаны 20 в прототипе.

Раскрытие изобретения

Задача изобретения состоит в получении термопластичного полимерного нанокompозита с повышенным уровнем деформационно-прочностных характеристик.

Технический эффект достигается тем, что способ получения наномодифицированного термопласта включает получение наномодифицированного связующего путем 25 подготовки с помощью ультразвукового воздействия мощностью от 1 до 5 кВт и амплитудой от 20 до 80 мкм концентрата диспергированием частиц наномодификатора в полимерной матрице - смоле и введением полученного концентрата в связующее с последующим перемешиванием осуществляют получение наномодифицированного 30 термопласта. При этом в качестве полимерной матрицы используют расплав, по меньшей мере, одного термопласта с вязкостью не менее 10 сП в диапазоне температур, обусловленных условиями переработки термопласта в расплавленном состоянии, а именно от 120 до 200°C.

Вязкость расплавленного термопласта, также существенно зависящая от температуры 35 переработки, при минимуме 10 сП, имела в экспериментальной практике максимум до 600 сП.

Выход за границы таких интервалов значений количественных параметров приводит к невозможности получения технического результата (эффекта), так как при температуре 40 меньше минимальных 120°C (и сопутствующих минимальных значениях вязкости густого расплава термопласта менее 10 сП) переработка практически невозможна из-за невозможности смешивания компонент и возможной аварии используемого оборудования; а при температуре выше максимальных 200°C (и при этом наблюдавшейся сопутствующей вязкости жидкого расплава термопласта свыше 600 сП) возможен уже термораспад полимера. А когда амплитуда и/или мощность меньше минимально 45 указанных для использованного оборудования ультразвукового воздействия на смешиваемые материалы, тогда теряется однородность смеси (потеря однородности становится видна визуально в виде участков разного цвета). Когда амплитуда и/или мощность больше максимально указанных, может произойти порча ультразвукового

излучателя (физически в виде появления трещин или коррозионно).

В качестве наномодификатора могут быть использованы, например, многостенные наноуглеродные трубки марки Baytubes C150P, наноалмазы детонационного синтеза или слоистый силикат - природный монтмориллонит.

5 Осуществление изобретения

Примечание: из последующих примеров осуществления способа любой из использованных нанонаполнителей может быть использован с любым из использованных термопластичных полимеров. При этом частицы наномодификатора имеют геометрические размеры в диапазоне от 3 до 150 нм, а диапазон частот

10 ультразвукового воздействия - от 20 до 45 кГц.

Пример 1.

В качестве полимерной матрицы термопласта был использован сополимер этилена и мономера винил ацетата, СЭВА -113 по ТУ 6-05-1636-97, характеристики сополимера приведены в таблице 1.

15 Таблица 1. Характеристики СЭВА-113.

Химическое название	Этиленвинилацетат
Другое название	Сополимер этилена и винилацетата
Сокращение по DIN 7728	EVA
20 Сокращение по ОСТ	СЭВА-113
Содержание винил ацетата	Не более 12%.
Токсичность	не опасен
Химическая стойкость	к растворителям, маслу
25 Плотность	931 Кг/м ³ , (0,931 г/см ³)
Температура плавления	80...90°C
Рабочая температура	от -80 °С до +55 °С(кратковременно до +70 °С)
30 Теплопроводность	0,35 Вт/(м·К)
Удельное объёмное сопротивление	>10 ¹⁴ Ом·м
Цвет	Прозрачный

В качестве наполнителя использовали многостенные наноуглеродные трубки марки

35 Baytubes C 150P производства Bayer GmbH (ФРГ). Характеристики нанонаполнителя приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики УНТ, Baytubes C 150 P

40 Названия	Baytubes C 150 P
Описание	Многостенные УНТ.
Содержание углерода	Более 95%
Свободный аморфный углерод	Не обнаружен
Размеры	Диаметр 5 ... 20нм, длина 1 ... 10 мкм.
45 Гравиметрическая плотность	140... 160 Кг/м ³ .
Размеры агломератов	0,1... 1 мм

Для получения концентрата наномодифицированного термопласта использовали

сополимер СЭВА-113 и наномодификатор Baytubes C 150P. Порошок наноуглеродного материала (в количестве 10% масс.) и гранулы полимера загружали в термостатируемый лабораторный смеситель, нагревали емкость до температуры плавления полимера 120°C и диспергировали многостенные наноуглеродные трубки в расплаве полимера
 5 ультразвуковым погружным диспергатором типа УЗДН, мощностью излучения 1,5 кВт, амплитудой 38 мкм и частотой 21,8 кГц. Время диспергирования - 5 минут. После диспергирования горячий концентрат извлекали из термостатируемого смесителя шпателем и наносили на фторопластовую пластину, на которой происходил процесс охлаждения концентрата до температуры 25...30°C. После охлаждения концентрат
 10 отделяли от пластины и хранили в полиэтиленовом пакете при температуре 20...25°C.

Композит получали механическим смешением в расплаве на лабораторном смесителе Вернера-Пфляйдера, с двумя Z-образными лопастями, вращающимися навстречу друг другу, температура смешения 120°C, время смешения - 40 минут. Ввод наномодификатора осуществляли двумя путями: в одном случае в смеситель засыпали заводской порошок Baytubes C 150P, во втором случае в смеситель загружали концентрат, содержащий Baytubes C 150P. В обоих случаях концентрация нанотрубок составляла величину 0,5%.
 15

После смешения полученную массу извлекали из смесителя и помещали между двумя стальными пластинами и при температуре 110°C формовали ручным прессом в пластину размером (70×50×2) мм. Пластины охлаждали на воздухе до температуры 20...23°C.
 20

Из полученного полотна вырезали образцы для определения физико-механических характеристик на разрывной машине известного советского физика, академика С.Н. Журкова при постоянном напряжении деформирования. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

25 Таблица 3. Физико-механические характеристики СЭВА-113 и нанокompозита на его основе.

Образец	Способ получения.	Физико-механические характеристики.		УЗ-мощность, кВт	УЗ-амплитуда, мкм	Температура, °C
		δ , МПа	ϵ , %			
СЭВА-113	—	15,2	330	1	80	120
Нанокompозит	Простое смешение.	12,9	290			
Нанокompозит	По заявленному способу.	20,1	310			

Здесь и далее обозначены: ϵ – величина деформации, δ – предел прочности на разрыв.

35 Из данных, представленных в таблице 3, видно, что нанокompозит на основе полимера СЭВА-113, полученный по заявленному способу, имеет существенно больший предел прочности, чем сам полимер и композит на его основе, полученный простым смешением СЭВА-113 и Baytubes C150P.

40 Пример 2.

В качестве полимерной матрицы использовали пластикат поливинилхлорида (ПВХ-пластикат ОМ-40, ГОСТ 5960-72), в качестве наномодификатора использовали «Cloisite20A», состоящий из органически модифицированных слоистых силикатов магния и алюминия (монтмориллониты) наноразмеров. Характеристики «Cloisite20A» приведены в таблице 4.
 45

Таблица 4. Характеристики Cloisite-20A.

Химический состав	Алюмосиликат натрия, обработанный солью четвертичным диметил-диалкил - аммоний хлоридом
Удельная площадь поверхности	750 м ² /г
Частица	Пластина
Размер пластины	1x70x150 нм

Смешение и формование пластины нанокомпозитов и ПВХ пластиката проводили при температуре 150°C и приемами, как в примере 1.

Концентрация наномодификатора в композите составила величину 2%.

Сравнительные результаты испытаний физико-механических характеристик полученных композитов и ПВХ пластиката приведены в таблице 5.

Таблица 5. Физико-механические характеристики ПВХ пластиката ОМ-40 (ГОСТ 5960-72) и нанокомпозитов на его основе.

Образец	Способ получения.	Физико-механические характеристики.		УЗ-мощность, кВт	УЗ-амплитуда, мкм	Температура, °С
		δ, МПа	Е, %			
ПВХ-пластикат, ГОСТ 5960-72	–	9,9	280	5	20	200
Нанокомпозит	Простое смешение.	8,9	256			
Нанокомпозит	По заявленному способу.	10,1	369			

Из данных, представленных в таблице 5, видно, что нанокомпозит на основе ПВХ пластиката ОМ-40 (ГОСТ 5960-72), полученный по заявленному способу, имеет значительно большую величину деформации, чем сам ПВХ пластикат и композит на его основе, полученный простым смешением СЭВА-113 и наномодификатора «Cloisite20A», и имеет чуть больший предел прочности.

Пример 3.

В качестве полимерной матрицы использовали полипропилен М-21060 производства Томского нефтехимического завода, а в качестве наномодификатора использовали детонационные наноалмазы (ДНА), синтезированные комбинатом "Электрохимприбор" (г. Лесной).

Наномодификатор ДНА, синтезированный комбинатом "Электрохимприбор", представляет собой порошок светло-серого цвета, с массовой долей алмаза не менее 98%, плотностью 3,3 г/см³, удельной площадью поверхности 350 м²/г. Относительно низкая удельная площадь поверхности ДНА указывает на тот факт, что частицы агрегированы и порошок агломерирован.

Смешение и формование пластины нанокомпозитов и ПВХ пластиката проводили при температуре 200°C и 170°C соответственно и приемами, как в примерах 1 и 2.

Концентрация наномодификатора в композите составила величину 1,0%.

Результаты испытаний физико-механических характеристик полипропилена М-21060 и полученных композитов приведены в таблице 6.

Таблица 6. Физико-механические характеристики полипропилена М-21060 и нанокомпозитов на его основе.

Образец	Способ получения	Физико-механические характеристики		УЗ-мощность, кВт	УЗ-амплитуда, мкм	Температура, °С
		δ , МПа	ϵ , %			
Полипропилен	–	29,5	110	2	50	170
Нанокомпозит	Простое смешение	27,9	90			
Нанокомпозит	По заявленному способу	32,1	109			

Из данных, представленных в таблице 6, видно, что нанокомпозит на основе полипропилена М-21060, полученный по заявленному способу, имеет больший предел прочности, чем сам полимер и композит на его основе, полученный простым смешением полипропилена М-21060 и ДНА, при практически неизменной величине деформации заявляемого нанокомпозита по сравнению с полипропиленом.

Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют, что использование заявленного способа позволяет получать термопластичные нанокомпозиты с повышенным уровнем деформационно-прочностных характеристик.

Формула изобретения

1. Способ получения наномодифицированного термопласта, включающий получение наномодифицированного связующего путем подготовки с помощью ультразвукового воздействия мощностью от 1 до 5 кВт и амплитудой от 20 до 80 мкм концентрата диспергированием частиц наномодификатора в полимерной матрице - смоле и введением полученного концентрата в связующее с последующим перемешиванием осуществляют получение наномодифицированного термопласта, отличающийся тем, что в качестве полимерной матрицы используют расплав, по меньшей мере, одного термопласта с вязкостью не менее 10 сП в диапазоне температур, обусловленных условиями переработки термопласта в расплавленном состоянии, а именно от 120 до 200°С.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве наномодификатора используют многостенные нанокремниевые трубки марки Baytubes С 150Р, или нанокремниевые детонационного синтеза, или слоистый силикат - природный монтмориллонит.