

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...



ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ

УДК 69

ВЛАСОВ Владимир Алексеевич, канд. техн. наук, эксперт, Международная инженерная академия; 125009, Российская Федерация, г. Москва, Газетный пер., д. 9, стр. 4, e-mail: info@nanobuild.ru

ИЗОБРЕТЕНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ОБЕСПЕЧИВАЮТ ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И РЕСУРСА КОНСТРУКЦИЙ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ, КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изобретение «Способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле (RU 2500706)» относится к области нанотехнологии и является применимым в различных отраслях машиностроения, транспорта, строительства, энергетики для повышения прочности и ресурса конструкций из металлических, композиционных полимерных и металлополимерных материалов, для клеевых и клеемеханических соединений различных элементов конструкций, а также композиций, упрочняющих зоны концентрации напряжений (в виде отверстий, вырезов, галтелей, перепадов толщин) в конструкциях, для заживления дефектов, микротрещин и других повреждений, возникающих при изготовлении и в процессе эксплуатации конструкций, для устранения и герметизации зазоров в отверстиях и стыках болтовых и заклепочных соединений.

Изобретение «Способ приготовления наносuspензии для изготовления полимерного нанокompозита (RU 2500695)» относится к области изготовления полимерных нанокompозитов на реактопластичном связующем для космических, авиационных, строительных и других конструкций (стеклопластиков, углепластиков, органоластиков и др.). Способ включает приготовление наносuspензии путем введения в реак-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

топластичное связующее углеродных нанотрубок при ультразвуковом воздействии с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м². Способ позволяет оптимизировать степень диспергирования углеродных нанотрубок в связующем и сократить время изготовления нанокompозитов, обладающих повышенной прочностью за счет равномерного распределения наночастиц в нанокompозите.

Ключевые слова: нанотехнологии, наночастицы, наносuspензия, наноэпоксидная дисперсия, нанотрубки, нанокompозиты, наномодифицированное клеевое соединение.

СПОСОБ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ (RU 2500706)

Изобретение относится к области нанотехнологии и может применяться в отраслях машиностроения, транспорта, строительства, энергетики для повышения прочности и ресурса конструкций из металлических, композиционных полимерных и металлополимерных материалов. Способ диспергирования заключается в воздействии на смесь наночастиц с жидкой смолой несколькими короткими импульсами ультразвуковых колебаний общей длительностью, не превышающей 100 секунд. После воздействия каждого импульса смесь охлаждают до комнатной температуры, либо воздействуют на смесь одним импульсом с измерением температуры. Смесь охлаждают в процессе воздействия импульса так, чтобы температура смеси не превышала температуру смеси, при которой воздействие ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению прочности при сдвиге клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии. Изобретение позволяет обеспечить повышение прочности клеевых соединений и стабильность этих свойств с течением времени, повысить прочность элементов конструкции [1].

Наиболее эффективным, с точки зрения значительного повышения прочности и ресурса конструкций при малых материальных и денежных затратах, является использование наномодифицированных эпоксидных клеевых композиций в указанных выше применениях.

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

Известен способ диспергирования упрочнителя в синтетической смоле, в котором частицы упрочнителя и смолу помещают в сосуд и перемешивают их с помощью установленного в сосуде лопастно-шнекового механизма (Патент США № 4049244, 20 сентября 1977 г., класс 259/185). Недостатком известного способа в случае его применения для диспергирования наночастиц в смеси со смолой является неравномерность распределения наночастиц в смоле, которая может быть связана с недостаточно интенсивным механическим перемешиванием наночастиц со смолой, а также с наличием зазоров между рабочими поверхностями лопастно-шнекового механизма и поверхностями стенки сосуда, размеры которых значительно превышают размеры наночастиц.

Известен способ диспергирования наночастиц в смоле (Заявка РФ 2005105685, МПК C09J/00, дата опубл. заявки 10.12.2005) с использованием механических или ультразвуковых колебаний, при котором жидкую смесь нагревают перед диспергированием или во время диспергирования и охлаждают после диспергирования.

Недостатками данного способа являются:

- отсутствие охлаждения жидкой смеси наночастиц со смолой во время диспергирования, вследствие чего нагрев смеси во время диспергирования может приводить к изменению структуры молекул смолы, что приводит к уменьшению прочности наномодифицированного клеевого соединения;
- отсутствие контроля адгезионной составляющей прочности клеевого соединения путем испытаний на прочность при сдвиге образца клеевого соединения, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Известен способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле [2], при котором наночастицы предварительно диспергируют в растворителе с применением ультразвуковых колебаний, полученную дисперсию смешивают со смолой, а затем из полученной смеси испаряют растворитель. Данный способ позволяет получить при диспергировании равномерное распределение наночастиц в смоле. Однако у него имеются недостатки:

- трудно обеспечить полное удаление растворителя из смеси его со смолой и наночастицами, некоторое его количество остается и способствует образованию пористого клеевого шва, что уменьшает прочность и герметичность наномодифицированного клеевого соединения;

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

- операция предварительного диспергирования наночастиц в растворителе и операция удаления растворителя усложняют и удорожают способ;
- отсутствует контроль адгезионной составляющей прочности клеевого соединения путем испытаний на прочность при сдвиге образца, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Известен способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле, в котором наночастицы предварительно смешивают с этанолом, подвергают смесь в течение 2 часов ультразвуковым колебаниям, смесь смешивают со смолой и отвердителем, а затем удаляют этанол из смеси вакуумированием [3]. Вышеописанный способ позволяет получить при диспергировании равномерное распределение наночастиц в смоле. Однако у него имеются недостатки:

- операция предварительного диспергирования наночастиц в этаноле и операция удаления этанола вакуумированием усложняют и удорожают способ;
- отсутствует контроль адгезионной составляющей путем испытаний на прочность при сдвиге образца клеевого соединения, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Известен способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле, в котором наночастицы предварительно смешивают с ацетоном, подвергают смесь в течение 20–40 минут воздействию ультразвуковых колебаний, смешивают смесь с отвердителем и поверхностно активным веществом, подвергают смесь в течение 20–40 минут воздействию ультразвуковых колебаний, удаляют ацетон вакуумированием и смешивают со смолой для завершения процесса отверждения [4]. Известный способ позволяет получить при диспергировании равномерное распределение наночастиц в смоле. Однако у него имеются недостатки:

- операция предварительного диспергирования наночастиц в ацетоне, операция удаления ацетона вакуумированием, а так же применение двух операций, связанных с ультразвуковыми колебаниями длительностью по 20–40 минут, усложняют и удорожают способ;
- отсутствует контроль адгезионной составляющей прочности клеевого соединения путем испытаний на прочность при сдвиге образца

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

клеевого соединения, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому изобретению является способ диспергирования наночастиц в жидкой эпоксидной смоле, в котором наночастицы в виде углеродных нанотрубок смешивают с эпоксидной смолой и подвергают смесь ультразвуковым колебаниям в течение 5 часов [5]. Этот способ позволяет получить при диспергировании равномерное распределение наночастиц в смоле. Однако у него имеются недостатки:

- большая продолжительность процесса диспергирования и отсутствие контроля температуры диспергируемой смеси. Согласно проведенным экспериментам и наноизмерениям [2], при большой длительности диспергирования может значительно (более чем в 1000 раз) уменьшаться длина нанотрубок, что должно уменьшать и когезионную, и адгезионную составляющие прочности клеевого соединения, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии. Адгезионная и когезионная составляющие прочности будут уменьшаться вследствие того, что наличие укороченных нанотрубок на молекулярном уровне снижает деформационную составляющую клеевой композиции, а также прочность сцепления на границе склеиваемых поверхностей с клеевой композицией, содержащей наноэпоксидную дисперсию с укороченными нанотрубками;
- отсутствует контроль адгезионной составляющей прочности клеевого соединения путем испытаний на прочность при сдвиге образца, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Задачей предлагаемого изобретения является создание клеевых и клеемеханических соединений различных элементов конструкций повышенной прочности.

Техническим результатом является повышение прочности клеевых соединений, выполненных с применением наномодифицированных композиций на основе жидких смол и повышение прочности элементов конструкции с упрочненными наномодифицированными клеевыми композициями зонами концентрации напряжений, а также обеспечение стабильности повышенных прочностных свойств с течением времени.

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

Технический результат достигается тем, что в предлагаемом способе диспергирования воздействуют на смесь наночастиц с жидкой смолой несколькими короткими импульсами ультразвуковых колебаний общей длительностью, не превышающей 100 секунд, или воздействуют на смесь одним импульсом такой же длительности с измерением температуры и охлаждением смеси в процессе воздействия, а после окончания диспергирования производят контроль его качества.

Технический результат достигается тем, что при воздействии на смесь нескольких коротких импульсов ультразвуковых колебаний после воздействия каждого импульса охлаждают смесь до комнатной температуры, а после воздействия на смесь одним импульсом длительностью, не превышающей 100 секунд, охлаждают смесь в процессе воздействия импульса так, чтобы температура смеси не превышала температуру смеси, при которой воздействие ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению прочности при сдвиге клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Технический результат достигается также тем, что для контроля качества диспергирования наночастиц в смеси со смолой испытывают на прочность при сдвиге контрольный образец клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, и сравнивают полученное значение прочности с полученной на стадии отработки предложенного способа диспергирования максимальной прочностью при сдвиге образца клеевого соединения, изготовленного на основе клея с применением полученной на указанной стадии наноэпоксидной дисперсии.

Достижение значительного повышения прочности и ресурса клеевых соединений и других элементов конструкций с концентраторами напряжений возможно лишь при высококачественном диспергировании наночастиц в смеси с жидкой смолой, например, эпоксидной, которое определяется равномерным распределением наночастиц в смоле, минимальным их повреждением и минимальным повреждением структуры молекул смолы. Трудности обеспечения равномерности распределения наночастиц в смоле связаны со склонностью наночастиц к взаимному притяжению, приводящему к их слипанию и агрегированию. Поэтому способы и режимы диспергирования, а также методы контроля качества диспергирования наночастиц в смоле имеют решающее значение

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

для эффективного применения наномодифицированных эпоксидных клеевых композиций.

Одним из способов контроля качества, наиболее полно отражающих качество диспергирования, является испытание на прочность при сдвиге образца клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии. В этих испытаниях автоматически, в отличие от аналогов и прототипа, контролируется две составляющие прочности клеевого слоя – когезионная составляющая (отражающая прочность наномодифицированного клеевого слоя) и адгезионная составляющая (отражающая прочность сцепления наномодифицированного клеевого слоя с поверхностями склеиваемых элементов конструкции). В связи с этим контроль качества диспергирования наночастиц в смеси их со смолой только по когезионной прочности материала, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, является недостаточным.

Для осуществления предлагаемого способа воздействуют на смесь несколькими короткими импульсами ультразвуковых колебаний общей длительностью, не превышающей 100 секунд, или воздействуют на смесь одним импульсом такой же длительности с измерением температуры в процессе воздействия и с охлаждением смеси, а после окончания диспергирования производят контроль его качества путем определения прочности клеевых соединений.

В процессе воздействия каждого короткого импульса ультразвуковых колебаний охлаждают смесь до комнатной температуры, а после воздействия на смесь одним импульсом длительностью, не превышающей 100 секунд, охлаждают смесь в процессе воздействия импульса таким образом, чтобы ее температура не превышала температуру смеси, при которой воздействие ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению прочности при сдвиге клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

Для контроля качества диспергирования наночастиц в смеси их со смолой испытывают на прочность при сдвиге контрольный образец клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, и сравнивают полученное значение прочности с полученной на стадии отработки предложенного способа диспергирования максимальной прочностью при сдвиге

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

ге образца клеевого соединения, изготовленного на основе клея с применением полученной на указанной стадии наноэпоксидной дисперсии.

При отработке предлагаемого способа диспергирования производят диспергирование наночастиц, например, углеродного наноматериала «Таунит» в эпоксидной смоле, например, ЭД-20 с применением нескольких коротких импульсов ультразвуковых колебаний общей длительностью, не превышающей 100 секунд, охлаждают смесь после воздействия каждого импульса ультразвуковых колебаний до комнатной температуры, изготавливают образцы клеевых соединений на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, и испытывают их на прочность при сдвиге. Форма и размеры образцов и методика испытаний образцов соответствуют ГОСТ 14759.

С применением наноэпоксидной дисперсии, полученной при воздействии при диспергировании на смесь наночастиц со смолой трех импульсов ультразвуковых колебаний общей длительностью до 100 секунд с охлаждением после каждого импульса до комнатной температуры и при воздействии при диспергировании на смесь наночастиц со смолой одного импульса ультразвуковых колебаний длительностью до 100 секунд без охлаждения до комнатной температуры, были изготовлены и испытаны образцы клеевых соединений из сплава Д16АТ, которые показали, что предел прочности при сдвиге образцов клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, во втором случае уменьшается ~ на 8%, при увеличении температуры смеси наночастиц со смолой в конце диспергирования – приблизительно в 1,5 раза по сравнению с конечной температурой смеси в конце воздействия кратковременных импульсов первого случая диспергирования. Одной из причин такого уменьшения прочности является возможное начало деструкции эпоксидной смолы, вызванное повышенной температурой при одновременном воздействии на смолу ультразвуковых колебаний. Основываясь на данных проведенных исследований, для того, чтобы температура при изготовлении наноэпоксидной дисперсии не приводила к уменьшению предела прочности при сдвиге образцов клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, необходимо охлаждать смесь до комнатной температуры после воздействия каждого из нескольких коротких импульсов ультразвуковых колебаний

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

с общей длительностью, не превышающей 100 секунд, или же при воздействии одного импульса ультразвуковых колебаний длительностью не более 100 секунд осуществлять охлаждение с измерением температуры в процессе воздействия импульса и при этом производить охлаждение смеси так, чтобы ее температура была не выше 95°C в зависимости от вида смолы и объема приготавливаемой смеси.

Первый вариант охлаждения смеси при диспергировании использован при доведении предложенного способа до практической реализации.

С применением наноэпоксидной дисперсии, полученной при воздействии при диспергировании на смесь наночастиц со смолой нескольких коротких импульсов ультразвуковых колебаний общей длительностью до 100 секунд с охлаждением после каждого импульса до комнатной температуры были изготовлены и испытаны образцы клеевых соединений из сплава Д16АТ и из стеклопластика с титановым сплавом ВТ-6, которые показали (см. рис.1) существенное (до 26%) повышение минимального значения предела прочности при сдвиге наномодифицированного клеевого соединения по сравнению с пределом прочности при сдвиге исходного клеевого соединения.

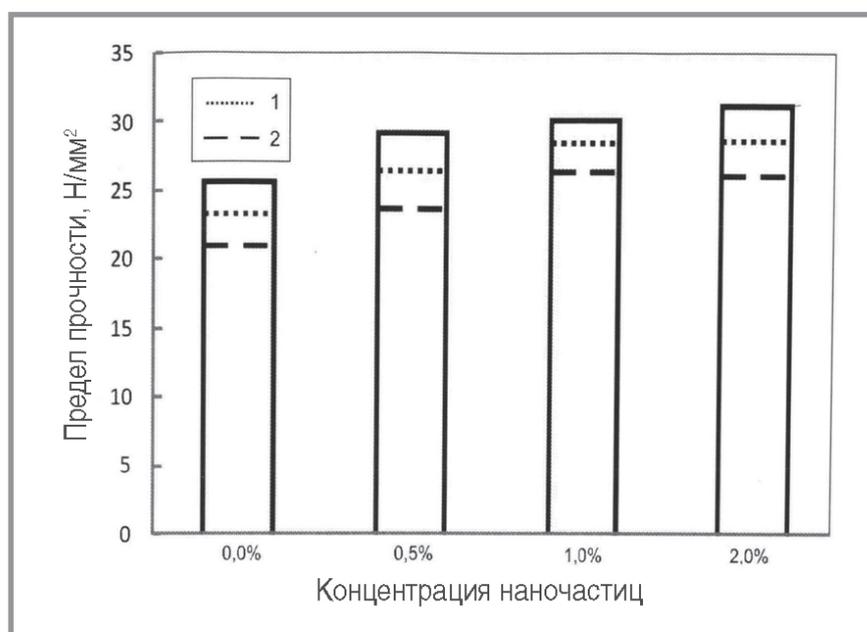


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц в клею на предел прочности при сдвиге клеевого соединения: 1 – среднее значение предела прочности; 2 – минимальное значение предела прочности

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

При концентрации наночастиц в клее, изменяющейся в диапазоне от 0 до 2%, коэффициент вариации предела прочности изменяется в пределах от 7,5 до 5,0. Повышение прочности клеевого соединения за счет наноэпоксидной дисперсии происходит без уменьшения предельных деформаций клеевого слоя, т.е. охрупчивания клеевого слоя в проведенных экспериментах не наблюдалось.

Для контроля стабильности повышения прочности клеевых соединений за счет применения получаемой при диспергировании наноэпоксидной дисперсии были испытаны контрольные образцы клеевых соединений из алюминиевого сплава Д16АТ и контрольные образцы клеевых соединений из стеклопластика с титановым сплавом ВТ-6, изготовленные на основе клея с применением наноэпоксидной дисперсии, полученной с перерывом в 1,5 года после получения при отработке предложенного способа данных, приведенных на рис. 1. Результаты испытаний показали, что значения прочности при сдвиге контрольных образцов на 2–5% выше полученных ранее значений прочности.

С использованием клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, было выполнено упрочнение поверхности и кромок отверстия диаметром 80 мм в образце из углепластика, моделирующего фрагмент стенки нервюры крыла

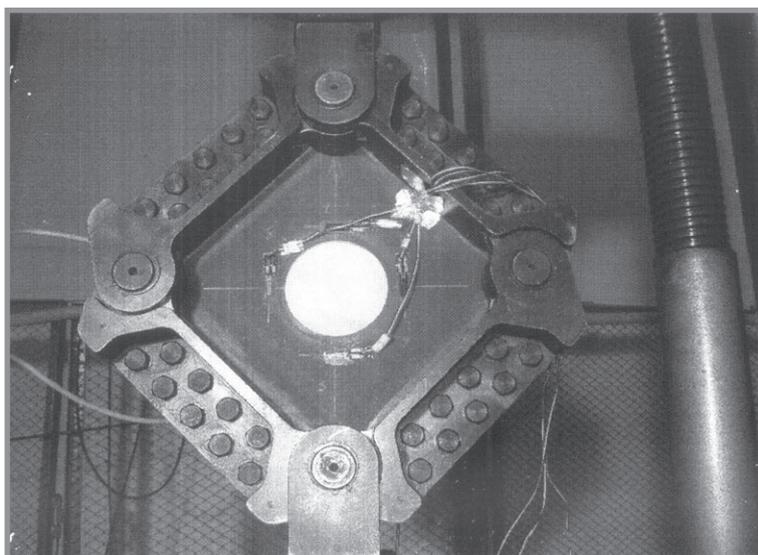


Рис. 2. Образец из углепластика, моделирующий фрагмент стенки нервюры крыла самолета при испытаниях на потерю устойчивости при сдвиге

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

самолета и были проведены испытания образца на потерю устойчивости при сдвиге (рис. 2). Дефекты на поверхности и кромках отверстия в образце после механической обработки, вид кромки отверстия, упрочненной наноклеевой композицией, и характер разрушения панелей показаны на рис. 3–6.

Нагружение образца при испытаниях вызывает потерю устойчивости и расслоение углепластика в сжатой зоне (рис. 5), сопровождающиеся разрушением образца на кромках отверстия в зоне максимальной концентрации растягивающих напряжений. Упрочнение поверхности отверстия и заполнение содержащей наноклеевую композицию микротрещин и микродефектов на кромках отверстия образца (рис. 6) сдвигает зону начала расслоения и разрушения от кромок отверстия и повышает значение нагрузки начала потери устойчивости образца на 32%.

Таким образом, предложенным способом диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле обеспечивается повышение прочности клеевых соединений, выполненных с применением наномодифицированных композиций на основе эпоксидных смол, повышается прочность элементов конструкции за счет упрочнения наномодифицированными клеевыми композициями зон концентрации напряжений, а также обе-

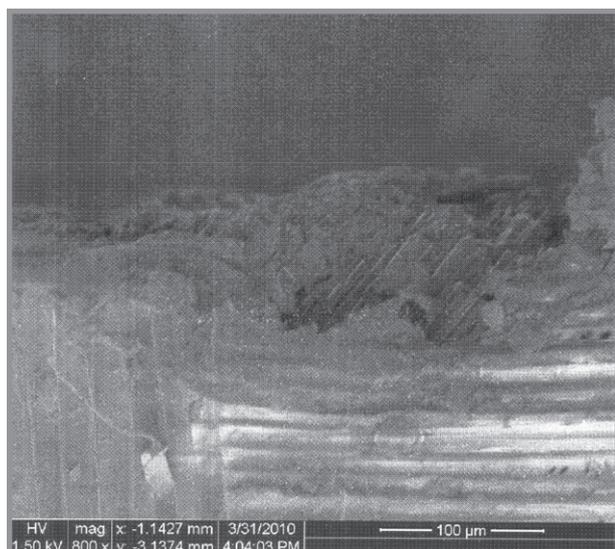


Рис. 3. Дефекты на поверхности и кромках отверстия образца после механической обработки

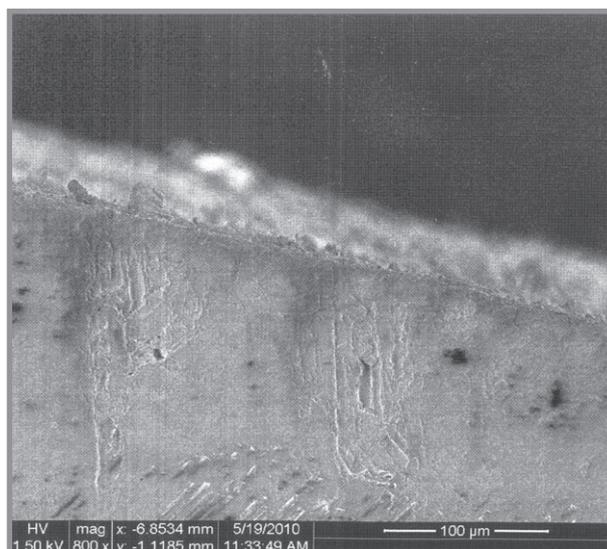


Рис. 4. Вид кромки отверстия, упрочненной наноклеевой композицией

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...



Рис. 5. Исходный образец после испытаний на сдвиг



Рис. 6. Образец с упрочненным наноклеевой композицией отверстием после испытаний на сдвиг

спечивается стабильность повышенных прочностных свойств с течением времени.

1. Способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле, заключающийся в воздействии на смесь наночастиц с жидкой смолой ультразвуковых колебаний, отличающийся тем, что воздействуют на смесь несколькими короткими импульсами ультразвуковых колебаний общей длительностью, не превышающей 100 с, или воздействуют на смесь одним импульсом такой же длительности с измерением температуры в процессе воздействия и с охлаждением смеси, а после окончания диспергирования производят контроль его качества путем определения прочности клеевых соединений.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что охлаждают смесь до комнатной температуры после воздействия каждого короткого импульса ультразвуковых колебаний, а после воздействия на смесь одним импульсом длительностью, не превышающей 100 с, охлаждают смесь в процессе воздействия импульса таким образом, чтобы ее температура не превышала температуру смеси, при которой воздействие ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению прочности при сдвиге клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для контроля качества диспергирования наночастиц в смеси их со смолой испытывают на проч-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

ность при сдвиге контрольный образец клеевого соединения на основе клея, изготовленного с применением полученной при диспергировании наноэпоксидной дисперсии, и сравнивают полученное значение прочности с полученной на стадии отработки предложенного способа диспергирования максимальной прочностью при сдвиге образца клеевого соединения, изготовленного на основе клея с применением полученной на указанной стадии наноэпоксидной дисперсии.

Авторы патента:

Титов Сергей Анатольевич (RU);
Ткачев Алексей Григорьевич (RU);
Слепов Севастьян Карпович (RU);
Аниховская Любовь Ивановна (RU);
Мележик Александр Васильевич (RU);
Доценко Александр Михайлович (RU);
Вермель Владимир Дмитриевич (RU);
Кладова Людмила Сергеевна (RU).

Владельцы патента:

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского» (ФГУП «ЦАГИ») (RU).

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОСУСПЕНЗИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА (RU 2500695)

Изобретение относится к области изготовления полимерных нанокompозитов, которые могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в космической, авиационной, строительной и других отраслях промышленности. Способ включает приготовление наносуспензии путем введения в реактопластичное связующее углеродных нанотрубок при ультразвуковом воздействии с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м². Причем диспергирование углеродных нанотрубок 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 углеродных нанотрубок в связующем и сократить время изготовления нанокompозитов, обладающих повышенной прочностью за счет равномерного распределения наночастиц в нанокompозите [1].

Введение в состав полимерного, например, полиэфирного, связующего нанокompозита углеродных нанотрубок (УНТ), что образует таким образом наносуспензию для изготовления нанокompозита, существенно повышает прочностные свойства изделий. Причем оптимальная концентрация и равномерное распределение УНТ в связующем играют определяющую роль.

Известны способы приготовления наносуспензии при изготовлении нанокompозита. Например, для равномерного распределения заранее определенного количества УНТ по объему связующего применяют специальные мешалки с лопастями и камерами прессования с применением также ионизации наночастиц (патент РФ №2301771, МПК В82В 3/00, опубликовано: 27.06.2007).

Наиболее близким техническим решением является способ изготовления композита «полимер/углеродные нанотрубки» (патент РФ №2400462, МПК С07С 1/00, В82В 1/00, опубликовано: 27.09.2010), в котором для равномерного распределения наночастиц применяют

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

ультразвуковое (УЗ) воздействие на смесь. Ультразвуковое воздействие обеспечивает разрушение агломератов из УНТ и равномерное распределение агломератов все меньшей степени (размера) по объему наносuspension, однако определение времени диспергирования УНТ в данном способе не предусмотрено. Недостаточное время обработки не обеспечивает равномерности распределения наночастиц, а при чрезмерно продолжительном процессе диспергирования может начаться процесс разрушения наиболее длинных УНТ, что приведет к уменьшению прочности изготавливаемого композита.

Задачей изобретения является определение минимально необходимого времени диспергирования УНТ в связующем с целью достижения практически полного диспергирования УНТ.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе приготовления наносuspension для изготовления полимерного нанокompозита путем диспергирования углеродных нанотрубок в реактопластичное связующее в процессе ультразвукового воздействия процесс диспергирования углеродных нанотрубок в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносuspension, причем при достижении наносuspension значений интенсивности окрашивания, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования в диапазоне от 0,9 до 0,99, ультразвуковое воздействие прекращают, при этом нормированную степень диспергирования для заданной концентрации определяют предварительно, а ультразвуковое воздействие образующейся наносuspension ведут с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м².

Установлено, что степень диспергирования наночастиц УНТ при заданной концентрации УНТ соответствует интенсивности окраски наносuspension, изменяющейся по мере проведения процесса диспергирования при УЗ воздействии. Наилучшие прочностные свойства композит получает в том случае, когда разрушены все агломераты и УНТ равномерно распределены по объему связующего. В этом случае интенсивность окраски наносuspension принимает максимальное установившееся значение для конкретного соотношения УНТ и связующего и при дальнейшем воздействии ультразвука не меняется. Определим, что в этом случае наносuspension имеет нормированную степень диспергирования (НСД), равную 1 (единице). Введение параметра НСД (пропорциональной интенсивности окраски наносuspension) позволяет оце-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

нивать и сравнивать степень диспергирования наносuspензии с самыми разными концентрациями УНТ, поскольку конкретные значения интенсивностей окраски будут различаться, и порой весьма существенно. Сразу после введения УНТ в связующее степень диспергирования равна нулю, поскольку вводятся УНТ в виде агломерата, и при смешивании со связующим в условиях УЗ воздействия НДС изменяется от нуля до определенного значения.

По мере деагломерирования и равномерного распределения частиц в связующем происходит изменение интенсивности окраски наносuspензии от прозрачного состояния через постепенное помутнение до достижения интенсивностью окрашивания установившегося значения. Установившийся уровень интенсивности достигается при определенном времени обработки, при превышении которого уже либо не происходит разрушения остающихся агломератов, либо все наночастицы УНТ распределены равномерно (агломераты в наносuspензии в этом случае отсутствуют). Продолжение процесса УЗ воздействия сверх этого значения бесполезно с точки зрения достижения лучшего диспергирования и вредно с точки зрения сохранности УНТ, которые при длительном УЗ воздействии могут нарушать свою целостность.

Указанный способ реализуют следующим образом. После предварительно полученной оптимальной концентрации УНТ в связующем, в качестве которого выбрана полиэфирная смола, необходимое количество УНТ вводят в жидкотекучее реактопластичное связующее нанокompозита. После предварительного ручного (или механического) перемешивания УНТ со связующим в смесь вводят УЗ излучатель, подают напряжение на УЗ генератор. УЗ обработка образующейся наносuspензии происходит с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах не менее 15...20 кВт/м².

При этом ведут фотосъемку (или видеосъемку) направленной камерой через прозрачную стенку сосуда, в котором проводят процесс смешивания УНТ. Обработку изображений по интенсивности окраски и вычисление значений НДС ведут с помощью компьютерной программы «Image Analysis – Media Cybernetics – Image Pro Plus 6.0». Кадры фоторегистрации выбирают с периодичностью 1...4 секунды для того, чтобы полученные значения НДС позволяли построить кривую их изменения достаточно адекватно, учитывая, что время диспергирования наносuspензии, как показывает практика, составляет примерно от

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

10 сек до нескольких минут в зависимости от вязкости жидкой фазы. Дальнейшая обработка приводит к крайне незначительному увеличению НСД, что практически не влияет на прочность изготавливаемого нанокompозита (см. рис. 7).

По мере диспергирования УНТ интенсивность окраски (цвет – серо-черный) наносuspензии возрастает, стремясь к определенному установившемуся значению, соответствующему полному диспергированию нанотрубок в связующем. Это состояние характеризуется полным отсутствием агломератов и на графике зависимости НСД наночастиц от времени обработки соответствует $НСД = 1$.

Все промежуточные значения НСД лежат в пределах от 0 до 1. Графики строят для параметра НСД, поскольку конкретные значения интенсивности окрашивания для каждой наносuspензии будут индивидуальными, и анализировать график таких индивидуальных интенсивностей будет значительно сложнее.

На рис. 7 показан график изменения НСД реального процесса диспергирования, причем линия 1 соответствует экспериментальным данным, полученным на основе фоторегистрации, а линия 2 – сглаженная аппроксимация экспериментальной кривой. Исходя из вышеизложенного, для данного примера необходимое время УЗ обработки, при котором значение НСД наночастиц достигает значения, близкого к единице, соответствует 12...14 сек, а время начала массового деагломерирования УНТ составляет 6,4 сек. Отсюда следует вывод, что можно достаточно

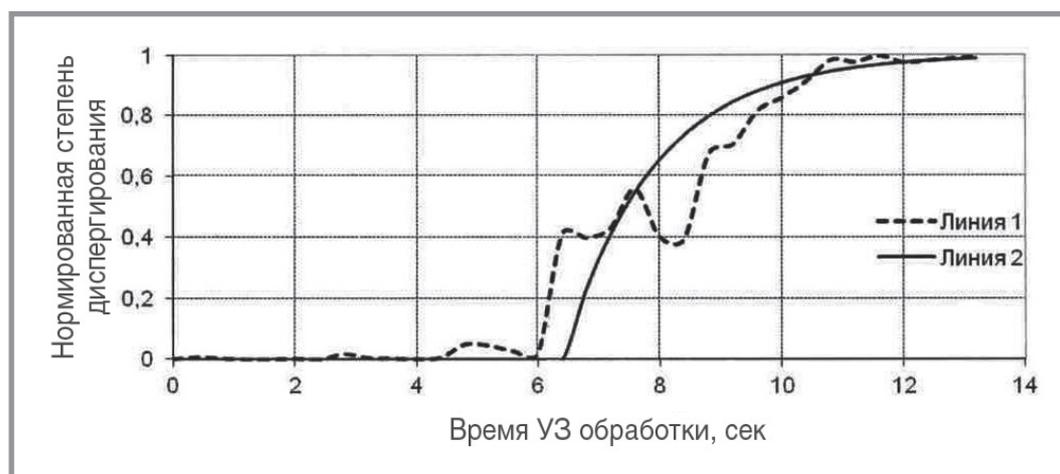


Рис. 7. Пример графической зависимости НСД УНТ от времени обработки

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

точно задать время УЗ-обработки, соответствующее достижению интенсивности заранее заданного значения. Для производственных целей определены пределы таких значений в интервале 0,9...0,99. Учитывая большое разнообразие свойств УНТ и связующих, время диспергирования может различаться для разных сочетаний многократно. Поэтому определение времени диспергирования с использованием заявляемого способа позволит существенно сократить время разработки технологических процессов изготовления нанокompозитов.

Для подтверждения зависимости прочностных характеристик от концентрации УНТ и НСД проведены эксперименты. Использовались многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), обладающие следующими индивидуальными характеристиками: внешний диаметр 15,0÷40,0 нм, длина ≥ 2 мкм, количество слоев 5÷8, удельная площадь поверхности 200÷250 м²/г. Перед введением в связующее УНТ подвергли термической обработке в сушильном шкафу при температуре ~200°C в течение 5 минут. Взвешивание каждой вводимой дозы УНТ производили на электронных весах фирмы «KERN-770-60» (ФРГ) (класс точности по ГОСТ 24104-88-1). Первые образцы были получены без введения УНТ. Затем были изготовлены образцы с введением первой дозы УНТ в размере 0,001% и т.д. Затем – добавление очередной дозы УНТ в наносuspензию в количестве ~0,001% (на 1000 г связующего 0,01 г УНТ) и перемешивание в емкости с воздействием ультразвука путем погружения ультразвукового диспергатора ЛУЗД-1,5/21-3,0. Время ультразвуковой обработки определяли по достижению НСД величины 0,95 (для различных концентраций время обработки менялось от 10 до 18 сек). В качестве матрицы была выбрана ненасыщенная изофталиевая неопентилгликолиевая полиэфирная смола В71731АL производства фирмы «Cray Valley». В качестве катализатора отверждения смолы использовался пероксид метилэтилкетона (производитель «Бутанокс»). Катализатор добавлялся в количестве 1% от массы смолы. Смола с катализатором перемешивалась вручную в течение 30÷40 секунд. Приготовленную композицию вакуумировали в вакуумной камере при 700 мм рт.ст. (0,92 кг/см²) примерно 4 минуты до полного удаления газовых включений, потом заливали в формы и проводили дополнительно вибрационную обработку в форме примерно 10÷15 минут. Размер образцов составил 200x25x5 мм, что соответствует общепринятым правилам изготовления образцов для испытаний.

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

Отверждение полиэфирной смолы проводили при комнатной температуре. Заготовки прошли термообработку (постотверждение) при 80°C в течение 3 часов. Испытания образцов на изгиб проводили на испытательной машине FP 100/1. По полученным экспериментальным значениям строили график зависимости прочности на изгиб образцов от концентрации УНТ при различных значениях НСД (рис. 9).

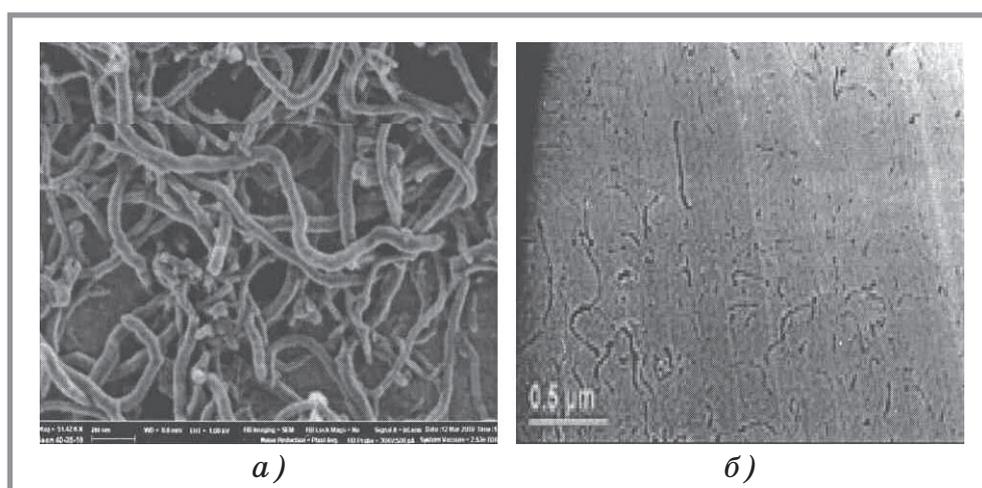


Рис. 8. Пример графической зависимости НСД УНТ от времени обработки

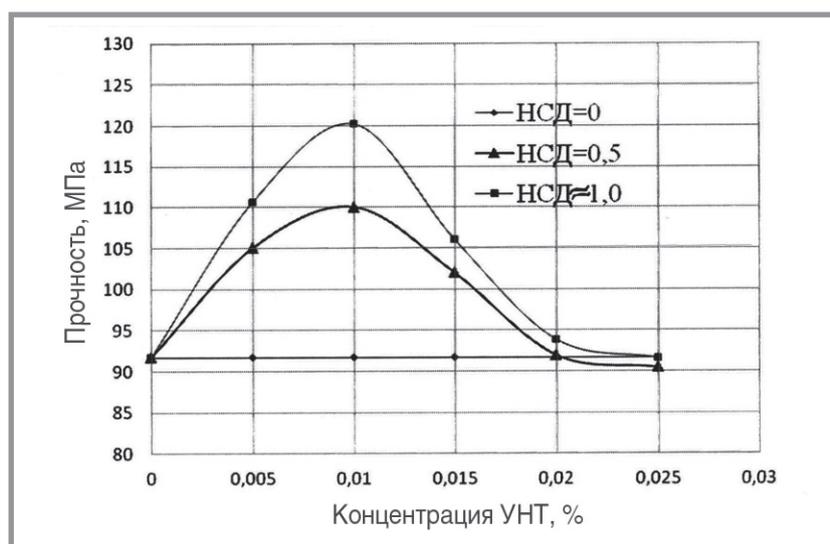


Рис. 9. Зависимость прочности изготовленных образцов из полиэфирной смолы от концентрации УНТ и нормированной степени диспергирования

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

Необходимо отметить, что данный способ позволяет нивелировать параметры УЗ воздействия, которые могут менять форму графика и смещать его по времени.

Для иллюстрации на рис.8 (а) показаны углеродные нанотрубки в исходном состоянии (агломерированные) (НСД = 0); на рис. 8 (б) – нанотрубки, равномерно распределенные в жидкотекучем связующем, здесь НСД очень близка к единице.

Способ приготовления наносuspензии для изготовления полимерного нанокompозита путем диспергирования углеродных нанотрубок в реактопластичное связующее в процессе ультразвукового воздействия, отличающийся тем, что процесс диспергирования углеродных нанотрубок в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносuspензии, причем при достижении наносuspензией значений интенсивности окрашивания, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования, в диапазоне от 0,9 до 0,99 ультразвуковое воздействие прекращают, при этом нормированную степень диспергирования для заданной концентрации определяют предварительно, а ультразвуковое воздействие образующейся наносuspензии ведут с интенсивностью в кавитационной зоне от 15 до 25 кВт/м².

Авторы патента:

Бородулин Алексей Сергеевич (RU);

Чуднов Илья Владимирович (RU);

Тарасов Владимир Алексеевич (RU);

Степанищев Николай Алексеевич (RU);

Нелюб Владимир Александрович (RU);

Алямовский Андрей Иванович (RU);

Степанищев Алексей Николаевич (RU);

Назаров Николай Григорьевич (RU);

Копыл Николай Иванович (RU);

Буянов Иван Андреевич (RU).

Владельцы патента:

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

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций...

Библиографический список:

1. Патенты и изобретения, зарегистрированные в РФ и СССР [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/249/2494961.html> (дата обращения: 15.01.2014).
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М., Университетская книга, Логос, 2006. – С. 140–167, 297–298.
3. *Smrutisikha Bal et al.* Dispersion an reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposite. Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Science, vol. 33, № 1, 2010, p.27–31. <http://www.ias.ac.in/matersci/bmteb2010/27.pdf>.
4. *Caio Erico Pizzutt et al.* Study of epoxy. CNT nanocomposite prepared via dispersion in the hardener. Mater. Res., vol. 14, № 2, Cao Carlo 2011, Epub. June 03, 2011. http://www.sciclo.br/sciclo.php.pid=sl_516-14392011000200019&script=sci_arttext.
5. *Fawad Inam et al.* Multiscale hybrid micro-nanocomposite based on carbon nanotubes and fibres. Journal Nanomaterials, vol. 2010 (2010), article ID 453420 doi. 10.1155/2010/453420. http://www.hindawi.com/Journals/jnm_2010/453420.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Власов В.А. Изобретения в области нанотехнологий обеспечивают повышение прочности и ресурса конструкций из металлических, композиционных полимерных и металлополимерных материалов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2014. – Том 6, № 1. – С. 68–90. URL: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_rus (дата обращения: __ ____).



PATENTS FOR INVENTIONS

УДК 69

VLASOV Vladimir Alexeevich, Ph.D. in Engineering, Expert, International Academy of Engineering; 125009, Russian Federation, Moscow, Gazetny per., block 9, bld.4, e-mail: info@nanobuild.ru

INVENTIONS IN NANOTECHNOLOGICAL FIELD PROVIDE INCREASED STRENGTH AND LIFE SPAN OF THE METAL, COMPOSITE AND POLYMER, METALLOPOLYMER STRUCTURES

The invention «The method of dispersion of nanoparticles in epoxy resin (RU 2500706)» refers to nanotechnological field and it can be applied in different areas of machine industry, transport, construction, power engineering to increase strength and life span of the structures made of metal, composite and polymer, metallopolymer materials, for glue and glue and mechanical joints in different structure elements as well as for compositions which strengthen the stress concentration zones (in the form of holes, cutouts, fillet, thickness differentials) in structures, to reform defects, microcracks and other damages occurring in production and performance of structures, to eliminate and encapsulate the gaps in holes and meeting-points of bolted and riveted joints.

The invention «The method to produce nanosuspension for manufacturing polymer nanocomposite (RU 2500695)» refers to the area of production of polymer nanocomposites based on reactiveplastic binder for space, aircraft, construction and other types of structures (glass-fiber plastic, carbon reinforced plastic, organic plastic, etc.). The method includes preparation of nanosuspension by introducing carbon nanotubes into reactiveplastic binder under ultrasonic treatment with intensity cavity zone 15–25 kW/m². The method makes it possible to optimize the degree of dispersion of carbon nanotubes in binder and to shorten production time of nanocomposites possessing increased strength due to even distribution of nanoparticles in nanocomposite.

Key words: nanotechnologies, nanoparticles, nanosuspension, nanoepoxide dispersion, nanotubes, nanocomposites, nanomodified glue joint.

References:

1. Patents and inventions registered in RF and USSR [Electronic source]. Access mode: <http://www.findpatent.ru/patent/249/2494961.html> (date of access: 15 January 2014).
2. *Rakov E.G.* Nanotubes and fullerenes. Moscow. Universitetskaya kniga. Logos. 2006. p.140–167, 297–298. (In Russian).
3. *Smrutisikha Bal et al.* Dispersion an reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposite. Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Science, vol. 33, № 1, 2010, p.27–31. <http://www.ias.ac.in/matersci/bmteb2010/27.pdf>.
4. *Caio Erico Pizzutt et al.* Study of epoxy. CNT nanocomposite prepared via dispersion in the hardener. Mater. Res., vol. 14, № 2, Cao Carlo 2011, Epub. June 03, 2011. http://www.sciclo.br/sciclo.php.pid=sl_516-14392011000200019&script=sci_arttext.
5. *Fawad Inam et al.* Multiscale hybrid micro-nanocomposite based on carbon nanotubes and fibres. Journal Nanomaterials, vol. 2010 (2010), article ID 453420 doi. 10.1155/2010/453420. http://www.hindawi.com/Journals/jnm_2010/453420.

Dear colleagues!**The reference to this paper has the following citation format:**

Vlasov V.A. Inventions in the nanotechnological area provide increased resistance of construction materials and products to operational load. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 6, pp. 68–90. Available at: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_eng (Accessed ____ ____). (In Russian).