

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...



ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ

УДК 69

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

ИЗОБРЕТЕНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ СУЩЕСТВЕННО ПОВЫШАЮТ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Изобретение «Армированный пластинчатый элемент из природного или конгломератного камня и его многослойное защитное покрытие (RU 2520193)» относится к строительным материалам. Армированный пластинчатый элемент из природного или конгломератного камня включает: основу из природного или конгломератного материала; многослойное покрытие, обеспечивающее защиту указанной основы от химических веществ и изнашивающих механических факторов, действующих на этот элемент, где указанное многослойное покрытие включает, по меньшей мере, три слоя, образованных одной или множеством пленкообразующих композиций, включающих верхний слой, содержащий стойкие к царапанию наночастицы, окруженные смолой, подбираемой как полиэфирная, меламиновая, фенольная, акриловая и эпоксидная смола или любое их сочетание, и обеспечивающий защиту от царапания; амортизирующий промежуточный слой, изготовленный из эпоксидной и/или акриловой смолы и обеспечивающий ударопрочность; нижний слой, прилегающий к указанной основе, содержащий частицы Al_2O_3 или карбида кремния плюс акриловый полимер и обеспечивающий стойкость к абразивному износу. Технический результат - повышение износостойкости и химической стойкости пластинчатых элементов из природного или конгломератного камня.

Изобретение «Тонкодисперсная органическая суспензия углеродных металлсодержащих наноструктур и способ ее изготовления (RU 2515858)» относится к области физической и коллоидной химии и может быть использовано при получении полимерных композиций. Тонкодисперсную органическую суспензию углеродных металлсодержащих наноструктур получают взаимодействием наноструктур и полиэтиленполиамина. Сначала механически измельчают порошок углеродных металлсодержащих наноструктур, представляющих собой наночастицы 3d-металла, такого как медь, или кобальт, или никель, стабилизированные в углеродных наноструктурах, затем механически перетирают совместно с порционно вводимым полиэтиленполиамином до достижения содержания наноструктур не более 1 г/мл. Изобретение обеспечивает снижение энергозатрат, поскольку полученная тонкодисперсная органическая суспензия углеродных металлсодержащих наноструктур способна к восстановлению в результате простого перемешивания.

Ключевые слова: армированный пластинчатый элемент, углеродные металлсодержащие наноструктуры, наночастицы 3d-металла, тонкодисперсная органическая суспензия.

Армированный пластинчатый элемент из природного или конгломератного камня и его многослойное защитное покрытие (RU 2520193)

Настоящее изобретение относится к пластинчатым элементам из природного или конгломератного камня, в частности к плоским элементам, таким как керамическая плитка или пластина, содержащим в качестве основы мрамор или другой тип камня на основе карбоната кальция.

В первом общем аспекте настоящего изобретения износостойкость или химическая стойкость указанных пластинчатых элементов из природного или конгломератного камня существенно повышена за счет особого защитного покрытия, содержащего несколько специальных защитных слоев, нанесенных на лицевую поверхность элемента во время схватывания последнего, который используют в качестве покрытия поверхности здания или конструкции. Это многослойное защитное покрытие каменного элемента защищает основу от царапания, износа и механических воздействий, а также от воздействия внешних химических

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

веществ, которые могут отрицательно повлиять на структуру основы. Нанесенное защитное покрытие также позволяет использовать в качестве основы относительно тонкую пластину из природного или конгломератного камня, в частности из мрамора, содержащую значительную долю повторно используемых частиц.

Одним из вариантов осуществления настоящего изобретения обеспечивается керамическая плитка или пластина из природного или конгломератного камня, на лицевой поверхности которой имеется покрывной слой, защищенный указанными нанесенными защитными слоями, которые, несмотря на защитную функцию, не мешают зрительному восприятию указанного покрывного слоя. Покрывной слой может иметь любой рисунок, в частности выглядеть как древесина.

Способы защиты пластинчатых элементов из природного или конгломератного камня

Элементы из природного или конгломератного камня широко используются в строительной промышленности, спектр вариантов их использования простирается от панелей для пола и стен до крышек кухонных столов и прилавков [1]. Одним из основных недостатков некоторых плоских элементов из природного или конгломератного камня, особенно, содержащих мрамор или другой тип камня на основе карбоната кальция, является относительно низкая стойкость к царапанию, износу, воздействию химических веществ и УФ-излучению.

Предложено много способов защиты пластинчатых элементов из природного или конгломератного камня.

В DE-A-102004023153 предлагается способ нанесения защитного слоя из боросиликатного стекла, присоединенного к поверхности или основе конструкционного элемента из природного или искусственного камня посредством связующего слоя. Данное изобретение обеспечивает решение проблемы и износостойкости, и химической стойкости поверхности природного или искусственного камня, однако подход, заключающийся в нанесении тонкого слоя боросиликатного стекла существенно отличается от подхода, используемого в настоящем изобретении, и не обеспечивает сходных преимуществ.

В US-B-6205727 предлагается наносить армирующий слой на видимую поверхность плит из каменного материала. Для плит из мрамора

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

и гранита, особенно тонких плит, армирующий слой состоит из нескрученных стеклянных нитей, предпочтительно в форме мата и прозрачной смолы, стойкой к воздействию атмосферных факторов и химических веществ. Получают армированную плиту, обладающую малой толщиной, характеризующуюся значительно повышенной прочностью на отрицательный изгиб вдоль лицевой поверхности и, одновременно, прочностью на положительный изгиб вдоль задней, невидимой, поверхности, когда задняя поверхность также армирована. В данном описании изобретения также упоминается об использовании чрезвычайно тонкодисперсного стеклянного или кварцевого порошка для повышения стойкости к царапанию или абразивному износу. Указано, что эпоксидные или акриловые смолы, наполненные поглотителями УФ-излучения и/или, так называемыми акцепторами УФ-излучения, повышают стойкость готового продукта к УФ-излучению.

Наносимые на поверхность износостойкие защитные слои широко используют при изготовлении слоистых материалов, среди прочих можно назвать US-B-3663341, US-B-3756901, US-B-4255480, DE-A-2107091. В US-A-2008/0014343 описана повышенная стойкость к царапанию изделий, таких как изделия на древесной основе или автомобильных поверхностей, в которых присутствует добавка на основе наночастиц и описана пленкообразующая композиция, содержащая смолу, множество наночастиц, поверхностно-активный материал и полимерное диспергирующее вещество.

US-B-6955834 относится к долговечному покрытию для модификации твердых поверхностей и к способу его нанесения, в этом документе описан материал покрытия для твердых поверхностей, материал покрытия, содержащий эффективное количество несветочувствительных наночастиц. Хотя указано, что нанесение данного покрытия может быть осуществлено на каменные поверхности, включая гранит, мрамор, песчаник и т.д., это изобретение, главным образом, относится и заявляет права на панель кузова автомобиля.

В US-B-6896958 описана прозрачная пленкообразующая композиция, содержащая нанокристаллические частицы с обработанной поверхностью, диспергированные в сшиваемой смоле, обеспечивающая, по существу, прозрачное, стойкое к абразивному износу покрытие, получаемое на такой основе, как напольные покрытия, столешницы для кухонных столов и панели кузова автомобилей.

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

В EP-B-1122334 описан способ получения панели с покрытием в виде слоя Al_2O_3 . Нанесение этого покрытия осуществляют путем химического осаждения из паровой фазы при высокой температуре и в регулируемой атмосфере.

В EP-1160283 описана композиция, предназначенная для получения стойкого к износу, легкоочищаемого покрытия на основе, содержащей смесь фторполимерного компонента и компонента, образующего эмаль, какой компонент, образующий эмаль, содержит по весу, примерно, от 15 до 30% Al_2O_3 . Это покрытие наносят, главным образом, на панели кузова транспортных средств, однако также описано использование в качестве покрытия для керамики и камня.

В US-B-6896934, относящемуся к композициям гибридных покрытий, в качестве известного способа для устранения затруднений при получении антипригарного полимерного покрытия, которое хорошо сцепляется с такой основой, как керамика, указан способ нанесения одного или более грунтового слоя, содержащего адгезивные смолы для улучшения сцепления фторполимерных верхних слоев с основой. Как и в предшествующем уровне техники, в данном изобретении термин грунтовой слой следует понимать именно в этом конкретном значении.

В US-B-5431962, JP61286281 и DDA3223043 описана бетонная основа, снабженная многослойным покрытием, предназначенным для защиты основы от абразивного износа.

Настоящим изобретением обеспечивается пластинчатый элемент из природного или конгломератного камня, такой как керамическая плитка или пластина, с защитным многослойным покрытием, специально разработанным с целью надлежащего армирования и защиты каменной основы, которая, следовательно, может быть тоньше, чем другие пластинчатые элементы, уже известные в данной области. Кроме того, данным изобретением также обеспечивается пластинчатый элемент из конгломератного камня с покрывным слоем, в частности древесным, на лицевой поверхности, который остается под покровом указанного многослойного защитного покрытия.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение позволяет решить проблему повышения, износостойкости и химической стойкости пластинчатых элементов из

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

природного или конгломератного камня путем нанесения на поверхность природного или конгломератного камня одного или нескольких защитных слоев, что также способствует повышению ударопрочности. Таким образом обеспечивается пластинчатый элемент, такой как керамическая плитка или большая плита, который может быть установлен в неблагоприятных (в отношении агрессивного воздействия) условиях внешней среды, где он должен выдерживать различные виды ударного воздействия, такие как хождение по нему людей, если указанный элемент установлен на полу.

Таким образом, настоящим изобретением обеспечивается армированный пластинчатый элемент из природного или конгломератного камня, содержащий:

- основу из природного или конгломератного материала;
- многослойное покрытие, обеспечивающее защиту основы от воздействия химических веществ и различных изнашивающих механических факторов, которые могут действовать на этот элемент.

Что касается данного подхода настоящего изобретения, многослойное покрытие содержит три или более слоя, образованных одной или множеством пленкообразующих композиций, включающих:

- верхний слой, обеспечивающий защиту от царапания;
- амортизирующий промежуточный слой, обеспечивающий ударопрочность;
- нижний слой, прилегающий к основе, обеспечивающий стойкость к абразивному износу.

В одном из вариантов осуществления изобретения верхний слой включает: стойкие к царапанию наночастицы, окруженные смолой, подбираемой как полиэфирная, меламиновая, фенольная, акриловая и эпоксидная смола или любое их сочетание; и нижний слой, обеспечивающий стойкость к абразивному износу, включает частицы Al_2O_3 или карбида кремния и т.п. плюс акриловый полимер.

В другом варианте осуществления изобретения защитное многослойное покрытие также обеспечивает повышение стойкости к конкретным химическим веществам, таким как кислоты.

В еще одном варианте осуществления изобретения многослойное покрытие также обеспечивает защиту от УФ-излучения, с этой целью оно содержит смолу с УФ-стабилизаторами и/или антиокислительные компоненты.

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

Что касается указанных стойких к царапанию наночастиц, верхний слой содержит, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, наночастицы SiC, BN, B₄N, оксид алюминия или их сочетание.

В одном из вариантов осуществления элемента, обеспечиваемого настоящим изобретением, амортизирующий промежуточный слой изготовлен из эпоксидной и/или акриловой смолы.

Для усиления сцепления между указанной основой и многослойным покрытием, элемент, обеспечиваемый настоящим изобретением, включает грунтовой слой, расположенный между ними.

Многослойное покрытие вообще прозрачно или светопроницаемо и позволяет хорошо видеть лицевую поверхность основы (в этом случае грунтовой слой, если его используют, также прозрачен или светопроницаем) или позволяет воспринимать нанесенный на нее рисунок, в зависимости от варианта осуществления изобретения.

Что касается варианта осуществления изобретения, обеспечиваемый настоящим изобретением элемент включает между грунтовым слоем и многослойным покрытием покрывной или печатный слой, имеющий некоторый рисунок, который можно видеть снаружи благодаря указанной прозрачности или светопроницаемости многослойного покрытия.

В зависимости от цвета или цветов рисунка, обеспечиваемый настоящим изобретением элемент включает между грунтовым и печатным слоями подложку, образованную одним или более красочным слоем фоновго цвета (как правило, белого) для выделения рисунка, который в одном из вариантов осуществления изобретения выглядит как древесина.

Печатный слой, вообще, представляет собой печатный слой, по меньшей мере, одного цвета, отличающегося от цвета основы или красочного слоя подложки, если такой имеется.

Красочный слой, в одном из вариантов осуществления изобретения, образован высушиваемой при нагревании краской на водной основе.

Что касается способа получения указанных слоев, в одном из вариантов осуществления изобретения их наносят на основу, например, при помощи вальцов, после чего отверждают.

В зависимости от применения, обеспечиваемый изобретением элемент снабжают слоями или пленками, число которых составляет от пяти до двенадцати, где каждый из слоев или пленок характеризуется 20–30 г/м² и 10–30 мкм, при этом авторы настоящего изобретения, в со-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

ответствии с экспериментальными испытаниями, считают, что толщина всей группы слоев для получения хороших эксплуатационных характеристик должна быть менее 150 мкм.

Как вариант, а также для улучшения сцепления указанных слоев, изготовленных из смолы с указанной поверхностью основы, в обеспечиваемом настоящим изобретением элементе поверхность основы, на которую нанесено многослойное покрытие, подвергнута обработке коронным разрядом.

В некоторых вариантах осуществления изобретения основа представляет собой конгломератный искусственный камень из повторно используемого материала (такого как шлам) толщиной от 6 до 30 мм. В некоторых вариантах осуществления изобретения основа может включать один или несколько повторно используемых материалов, соединенных органическим или неорганическим связующим, например, каменное литье.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения обеспечивается плита или плитка, либо представляющая собой сам элемент, либо полученная путем нарезки плиты на более мелкие куски, если обеспечиваемый изобретением элемент представляет собой плиту. Настоящее изобретение также может обеспечивать большие плиты, предназначенные для облицовки больших площадей, главным образом когда основа является конгломератной.

Настоящее изобретение отличается от предшествующих изобретений следующими двумя особенностями. В существующих изобретениях, относящихся к элементам из природного или конгломератного камня, ни одно из раскрываемых решений не обеспечивает износостойкости (стойкости к царапанию и абразивному износу), а также защиты от ударных воздействий таким образом, как это предлагается в настоящем изобретении, а именно путем нанесения защитного многослойного покрытия, верхний слой которого состоит из чрезвычайно износостойких частиц Al_2O_3 , соединенных смолой. С другой стороны, имеющиеся решения в отношении защиты от износа и химического воздействия при помощи чрезвычайно износостойких частиц Al_2O_3 в смеси со смолой являются только предположениями и предусматривают применение для ламинированной и/или конгломератной древесины, что по свойствам значительно отличается от материалов, представляющих собой природный или конгломератный камень.

Одно из главных отличий снабжения защищающими поверхность слоями конгломератного камня, а не ламинированных материалов или материалов на деревянной основе заключается в существенном различии молекулярных структур, следовательно, сложнее осуществить сцепление защищающего поверхность слоя с материалом из конгломератного камня. Для усиления сцепления между защитным многослойным покрытием на основе смолы с поверхностью основы из природного или конгломератного камня, поверхность может быть подвергнута обработке различным образом. Например, при использовании обработки коронным разрядом может быть увеличена поверхностная энергия поверхности конгломератного камня. Таким образом, повышается полярность поверхности конгломератного камня, и полярные смолы лучше сцепляются с ней.

Экспериментальная часть

Было проведено несколько испытаний, направленных на достижение значительного усовершенствования поверхности природного/конгломератного камня, как описано выше. Сначала выпускаемую серийно бесцветную бумагу оверлей, содержащую частицы корунда, нанесли на составной камень на основе гранита, используя различные типы смол. Нанесение вручную бумаги оверлей на полированную поверхность составного мраморного камня с ортофталевым полиэфиром не принесло желаемых результатов, так как при использовании небольшого количества смолы бумага оверлей не выглядела прозрачной. С другой стороны, при нанесении на испытательный образец большего количества смолы была достигнута прозрачность, верхняя поверхность испытательного образца была полностью покрыта полиэфирной смолой, что было причиной снижения стойкости к царапанию и твердости поверхности по сравнению с исходным составным мраморным камнем. Испытания были повторены с различными типами смол, такими как акриловые и эпоксидные смолы, однако результаты не улучшились.

Были проведены испытания, воспроизводящие этот процесс в дублировочном прессе, чтобы повысить прозрачность. Тем не менее, испытания не были успешными, так как при низких давлениях пресса (<10 бар) наложенный материал плохо прилипал к поверхности, а при

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

высоких давлениях (>10 бар) составной мраморный материал не выдерживал этих давлений и разрушался.

Из-за неудовлетворительных результатов испытаний с использованием бумаги оверлей была проверена новая концепция, заключающаяся в смешивании высокоабразивных частиц, таких как кварцевый порошок, с различными типами смол в разных пропорциях. При нанесении смеси 5 мас.% кварцевого порошка с полиэфирной смолой на поверхность составного мраморного камня был получен полностью прозрачный защитный лак. Тем не менее, из-за небольшого количества кварцевого наполнителя свойства поверхности (<3 твердости по шкале Мооса) не были улучшены по сравнению с исходным мраморным композитом, который обладал твердостью поверхности 2–3 по шкале Мооса. Когда концентрацию кварцевого порошка увеличили до 50%, твердость по шкале Мооса повысилась, но поверхностный слой стал непрозрачным, следовательно, бесполезным для предусматриваемого варианта применения. Аналогичные испытания провели для таких смол, как смолы на акриловой и эпоксидной основе, однако результаты были такими же или хуже.

Был разработан план испытаний, в ходе которых несколько «микрослоев» различных композиционных материалов наносили на поверхность составного мраморного камня и, в конце концов, получили элемент настоящего изобретения. Для нанесения нескольких слоев толщиной лишь несколько микрон каждый использовали вальцовый механизм для нанесения лака.

Независимые испытания показали, что при применении стандарта испытаний UNE EN 438-2 по стойкости к царапанию соответствующий параметр для снабженного защищающим поверхность слоем составного мраморного камня увеличился с 1,7 до 6,0 Н, что означает, что для получения видимых царапин на испытательном образце нужно было приложить к защищенному образцу почти в четыре раза большее давление, чем к незащищенному мраморному композиту.

Независимые испытания показали, что при применении стандарта испытаний UNE48250:1992 по стойкости к абразивному износу износ снабженного защищающим поверхность слоем составного мраморного камня уменьшился с 106 до 56 мг/1000 циклов, что означает, что при том же количестве циклов абразивных испытаний защищенный испытательный образец мраморного композита теряет только половину ма-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

териала по сравнению с исходным незащищенным составным мраморным камнем.

Также были проведены испытания характеристик поглощения энергии удара, которые показали, что элемент настоящего изобретения, благодаря наличию промежуточного слоя, обладает хорошими характеристиками поглощения энергии удара.

Общий вывод: при нанесении многослойного защитного покрытия, описанного в настоящем изобретении, значительно повышается износостойкость, стойкость к царапанию и ударопрочность.

Специалисты в данной области могут внести в описанные варианты осуществления изобретения изменения и модификации, не выходящие за объем настоящего изобретения, описанный в формуле изобретения.

Авторы патента:

СХОНЕВЕЛД Эрик (ES);

САНЧИС БРИНЕС Франсиско Антонио (ES).

Владельцы патента:

СИЛИКАЛИЯ, СЛ (ES)

Тонкодисперсная органическая суспензия углеродных металлсодержащих наноструктур и способ ее изготовления (RU 2515858)

Изобретение относится к области физической и коллоидной химии и заключается в получении тонкодисперсных органических суспензий наноструктур, используемых при модификации эпоксидных композиций [2].

Известна органическая суспензия для модификации эпоксидной смолы [3], содержащая фуллероидный многослойный синтетический наномодификатор астрален НТС, диспергированный в полиэтиленполиамине (ПЭПА), являющемся отвердителем эпоксидных смол.

Для изготовления известной суспензии в ПЭПА в количестве 0,0075–0,03% вводили фуллероидный многослойный синтетический

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

наномодификатор астрален NTC. Смесь диспергировали ультразвуком с интенсивностью 22 кВт/м^2 частотой 18 кГц при мощности 40 Вт. Полученная суспензия сохраняла устойчивость в течение нескольких дней, по истечении которых происходила коагуляция дисперсной фазы и уменьшалась ее активность.

Недостатком известной суспензии является малая агрегативная устойчивость, ограничивающая использование суспензии в промышленном масштабе, в длительных производственных циклах.

Известна суспензия углеродных нанотрубок, количество диспергированной добавки в которой составляет не более 1 г/мл (см. пат. US №6783746, опубл. 2004 г).

Известная суспензия получена с использованием перетирания углеродных нанотрубок с поверхностно-активным веществом (ПАВ), содержащим ПЭПА. В процессе перетирания происходит физическая сорбция молекул ПАВ на поверхности наноструктур, повышающая стабильность наноструктур.

Недостатком известной суспензии является низкая прочность оболочки ПАВ на поверхности активных углеродных нанотрубок, что приводит к десорбции молекул ПАВ и выделению наноструктур с последующей их необратимой коагуляцией, например, в результате изменения температуры или другом воздействии при хранении суспензий. Это исключает возможность восстановления суспензии наноструктур без значительных энергетических затрат.

Наиболее близким техническим решением является тонкодисперсная органическая суспензия углеродных металлсодержащих наноструктур (патент RU №2436623, опубл. 20.12.2011 г.). Известная суспензия содержит диспергированные в среде ПЭПА углеродные наноструктуры, включающие 3d-металл (медь, или кобальт, или никель и его соединения). Для изготовления известной суспензии использованы углеродные металлсодержащие наноструктуры, приготовленные в комбинированной полимерной матрице поливинилового спирта и ПЭПА методом низкотемпературного синтеза с добавлением в качестве металлсодержащей фазы водных растворов солей меди, или кобальта, или никеля (патент RU №2323876, опубл. 19.05.2008 г.).

Способ изготовления суспензии включает предварительное промывание порошка углеродных металлсодержащих наноструктур слабощелочным раствором для удаления ионов хлора и высушивание. Вы-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

сушеные наноструктуры механически измельчают, затем порционно добавляют при смешении в ПЭПА в количестве не более 5 мг/мл.

Известная суспензия, содержащая диспергированные в среде ПЭПА углеродные наноструктуры, включающие 3d-металл (медь, или кобальт, или никель и его соединения), сохраняет агрегативную устойчивость от 20 до 35 дней.

Физическая сорбция молекул ПЭПА на поверхности наноструктур, происходящая в результате смешения компонентов, не обеспечивает достаточно сильного взаимодействия молекул ПЭПА с наноструктурами; после 20–35 дней хранения наноструктуры коагулируют – образуют агломераты, происходит их седиментация. Превышение порога содержания углеродных металлсодержащих наноструктур в суспензии (5 мг/мл) приводит к быстрой коагуляции частиц и потере активности. Использование при синтезе в качестве металлсодержащей фазы хлоридов металлов предполагает вымывание ионов хлора, которое приводит к разрушению структуры и дестабилизации углеродных оболочек, что в свою очередь снижает активность наноструктур. Для восстановления известных суспензий данных наноструктур необходимо разрушить образовавшиеся агломераты, что связано с большими энергозатратами и не всегда представляется возможным. Кроме того, необходимость вымывания хлора ведет к дополнительным энергетическим затратам и является неприемлемым в длительных производственных циклах. Таким образом, применение суспензии в промышленном масштабе ограничивается агломерацией углеродных металлсодержащих наноструктур, низким порогом содержания дисперсной фазы (не более 5 мг/мл) и необходимостью предварительного промывания наноструктур слабощелочными растворами.

Техническим эффектом изобретения является получение суспензии, способной к восстановлению в результате простого перемешивания без использования значительных энергозатрат.

Восстановление суспензии углеродных металлсодержащих наноструктур – разрушение образовавшихся в ходе коагуляции агрегатов частиц углеродных металлсодержащих наноструктур с сохранением исходных размеров частиц и равномерное распределение частиц по объему дисперсионной среды.

Для достижения технического эффекта изобретения в способе изготовления тонкодисперсной органической суспензии углеродных

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

металлсодержащих наноструктур взаимодействием наноструктур и полиэтиленполиамина порошок углеродных металлсодержащих наноструктур, представляющих собой наночастицы 3d-металла, такого как медь, или кобальт, или никель, стабилизированные в углеродных наноструктурах, механически измельчают, затем перетирают совместно с порционно вводимым полиэтиленполиамином. При этом содержание наноструктур в смеси не превышает 1 г/мл.

При перетирании ПЭПА и углеродных наноструктур со стабилизированными внутри наночастицами металла в результате механохимической реакции на поверхности углеродных металлсодержащих наноструктур (частиц нанокомпозитов) образуются аминогруппы [4].

Углеродные металлсодержащие наноструктуры, представляющие собой наночастицы 3d-металла, такого как медь, или кобальт, или никель, стабилизированные в углеродных наноструктурах, отличаются упорядоченностью структуры за счет ассоциирования углеродной оболочки с кластерами 3d-металла. Благодаря наличию свободных орбиталей 3d-металлы обладают высокой координационной способностью. В составе ПЭПА атомы азота имеют неподеленную электронную пару, поэтому при совместном перетирании компонентов между углеродными металлсодержащими наноструктурами (частицами нанокомпозита) и молекулами ПЭПА происходит химическое взаимодействие с образованием азотсодержащих групп на поверхности углеродных металлсодержащих наноструктур. При этом снижается поверхностная энергия наноструктур, часть которой затрачивается на образование азотсодержащих групп на поверхности углеродных металлсодержащих наноструктур.

Углеродная пленка на поверхности наночастиц 3d-металла защищает их от окисления и инициирует появление азотсодержащих групп на поверхности наноструктур, которые повышают стабильность углеродных металлсодержащих наноструктур, препятствуя необратимой коагуляции дисперсной фазы.

При хранении суспензии молекулы ПЭПА и наноструктуры, содержащие азот, в оболочке ассоциируются между собой с помощью водородных связей между азотсодержащими группами NH, NH₂. Образуются флоккулы – «агрегаты» из наноструктур, соединенных между собой через молекулы ПЭПА посредством слабых водородных связей.

Агрегаты имеют более слабые связи между частицами внутри со-

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

вокупности, чем агломераты [5]. Флоккулы-«агрегаты» легко разрушаются при перемешивании содержимого суспензии без применения специальных устройств, и дисперсная фаза равномерно распределяется по объему дисперсионной среды, приобретая исходные размеры и активность.

Возможность восстановления суспензии позволяет использовать ее в длительных производственных циклах, например, при массовом производстве сосудов высокого давления методом сухой намотки.

При концентрации наноструктур более 1 г/мл в суспензии спустя несколько дней хранения образуются трудноразрушаемые агломераты.

Изобретение поясняется таблицами и рисунками (см. табл. 1 и табл. 2, рис. 1 и рис. 2).

При изготовлении суспензий использовали известные углеродные металлсодержащие наноструктуры, полученные в матрице поливинилового спирта методом низкотемпературного синтеза с добавлением в качестве металлсодержащей фазы оксидов меди, или кобальта, или никеля (Патент РФ № 2337062, публ. 2008 г., [6, 7]).

Углеродные металлсодержащие наноструктуры представляют собой наночастицы 3d-металла, такого как медь, или кобальт, или никель, стабилизированные в углеродных наноструктурах (покрытые углеродной пленкой-оболочкой, состоящей из углеродных волокон, ассоциированных с кластерами металлов). Наноструктуры в зависимости от температуры синтеза могут иметь вид пленок, шаров, трубок.

Для получения суспензии порошок углеродных металлсодержащих наноструктур механически измельчают. При этом происходит предварительная активация наноструктур за счет разрушения большей части агрегатов и агломератов, образовавшихся ввиду высокой активности наноструктур в процессе хранения порошка.

Затем порошок углеродных металлсодержащих наноструктур совместно с порционно вводимым ПЭПА механически перетирают до достижения содержания наноструктур в смеси не более 1 г/мл.

При совместном перетирании порошка углеродных металлсодержащих наноструктур с ПЭПА помимо наиболее полного разрушения оставшихся после механического измельчения агрегатов и агломератов происходит взаимодействие молекул ПЭПА с образованием азотсодержащих групп на поверхности наноструктур. Образовавшиеся азотсодержащие группы значительно снижают степень образования агломератов.

Таблица 1

Таблица оптических плотностей тонкодисперсных суспензий углеродных медь-, никель- и кобальтсодержащих наноструктур при концентрации наноструктур 0,1 мг/мл на день изготовления и после восстановления

Показатель	День снятия результата	Тонкодисперсная суспензия углеродных наноструктур концентрации 0,1 мг/мл с содержанием		
		меди	никеля	кобальта
Оптическая плотность (D)	день изготовления	1,372	1,163	1,385
	после восстановления	1,274	1,075	1,305

Таблица 2

Таблица оптических плотностей тонкодисперсных суспензий углеродных медь-, никель- и кобальтсодержащих наноструктур при концентрации наноструктур 0,1 мг/мл, полученная разбавлением суспензии концентрацией 1 г/мл, на день изготовления и после восстановления

Показатель	День снятия результата	Тонкодисперсная суспензия углеродных наноструктур концентрации 0,1 мг/мл, полученная разбавлением суспензии концентрацией 1 г/мл с содержанием		
		меди	никеля	кобальта
Оптическая плотность (D)	день изготовления	1,342	1,210	1,329
	после восстановления	1,301	1,197	1,325

Время перетирания наноструктур с ПЭПА зависит от объема изготавливаемой тонкодисперсной органической суспензии.

Размер дисперсной фазы и равномерность ее распределения по объему полученной суспензии определяют замером оптической плотности суспензии при помощи фотоколориметра КФК-3-01.

Для определения химического состава суспензий и для определения активности суспензий и их способности к восстановлению по интенсивности деформационных колебаний используют ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201.

ПРИМЕР 1.

Порошок углеродных медь-, никель- и кобальтсодержащих наноструктур измельчают в течение 3 минут в механической ступке Retsch RM 200, затем в этой же ступке перетирают с порционно вводимым ПЭПА до достижения содержания наноструктур 0,1 мг/мл.

В день изготовления тонкодисперсных органических суспензий углеродных медь-, никель- и кобальтсодержащих наноструктур замерена их оптическая плотность. После расслоения суспензии с целью ее восстановления весь объем тщательно перемешен, произведен отбор пробы, для которой замерена оптическая плотность. Оптическая плотность восстановленных суспензий была близка по величине к оптической плотности суспензий в день изготовления. Это свидетельствует о том, что суспензии до и после восстановления характеризуются одинаковым размером и распределением дисперсной фазы в исследуемом объеме. Данный факт свидетельствует о способности суспензий к восстановлению.

ПРИМЕР 2.

Порошок углеродных медь-, никель- и кобальтсодержащих наноструктур измельчают в течение 3 минут в механической ступке Retsch RM 200, затем в этой же ступке перетирают с порционно вводимым ПЭПА до достижения содержания наноструктур 1 г/мл.

В связи с тем, что оптическую плотность суспензии с концентрацией 1 г/мл методом спектрофотометрии оценить невозможно, так как суспензия с такой концентрацией представляет собой непрозрачную пасту в диапазоне рабочих длин волн фотоколориметра КФК-3-01 (320–940 нм), для определения способности суспензий к восстановлению проведена регистрация ИК-спектров суспензий углеродных медь-, никель- и кобальтсодержащих наноструктур с концентрацией 1 г/мл, полученных по примеру 2, в день изготовления суспензии и в день начала расслоения суспензии (в пятый день после изготовления суспензии), после перемешивания суспензии с целью восстановления.

Положение пиков излучения на ИК-спектрах определяет химический состав суспензий, в свою очередь, интенсивность полос излучения характеризует активность суспензий и косвенно размер частиц дисперсной фазы:

- чем выше интенсивность полос валентных и скелетных колебаний, тем активность выше, а размер частиц меньше;
- для деформационных колебаний наоборот, чем выше интенсивность полос, тем меньше активность и больше размер частиц дисперсной фазы.

ИК-спектры тонкодисперсных органических суспензий углеродных медь- (а, б), никель- (в, г) и кобальтсодержащих (д, е) наноструктур с концентрацией 0,1 г/мл, полученных по примеру 1, приведены на рис. 1. Так как ИК-спектры в день изготовления суспензий и после перемешивания близки, то дисперсная фаза с азотсодержащими груп-

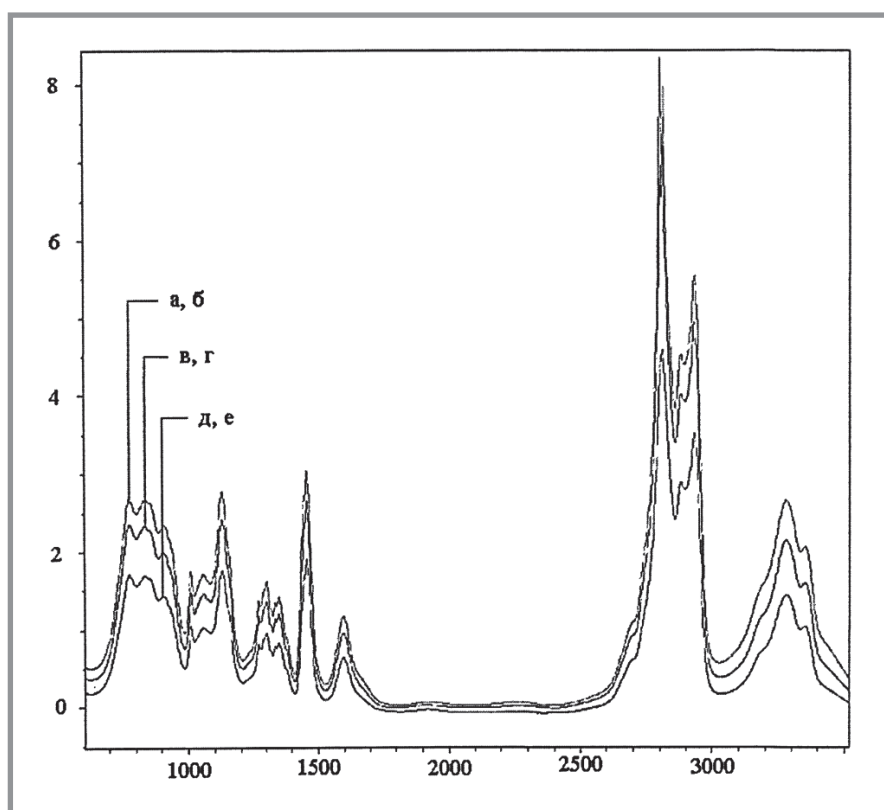


Рис. 1. ИК-спектры тонкодисперсных суспензий углеродных медьсодержащих (а, б), никельсодержащих (в, г) и кобальтсодержащих (д, е) наноструктур соответственно на день изготовления (а, в, д) и после восстановления (б, г, е) при концентрации наноструктур 0,1 мг/мл

пами на поверхности приобретает исходный размер частиц и равномерно распределяется по объему дисперсионной среды, что подтверждает способность суспензий к восстановлению.

Для иллюстрации изменения спектра суспензии до и после восстановления на рис. 2 представлены ИК-спектры тонкодисперсной суспензии на основе ПЭПА и углеродных медьсодержащих наноструктур с концентрацией 1 г/мл: контрольный в день изготовления (а), на пятый день начала расслоения до восстановления (б) и после восстановления (в).

Пики в интервале $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2) относятся к деформационным колебаниям групп NH_2 [8].

Пики в интервале $1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (рис. 2) относятся к деформационным колебаниям ассоциированных групп NH [9].

Положение и интенсивность пиков в спектрах исходной суспензии (рис. 2а) и после восстановления (рис. 2в) оказались одинаковыми.

В спектре суспензии, не подвергавшейся перемешиванию на 5 день начала расслоения, наблюдается увеличение интенсивности полос деформационных колебаний амино-групп, что

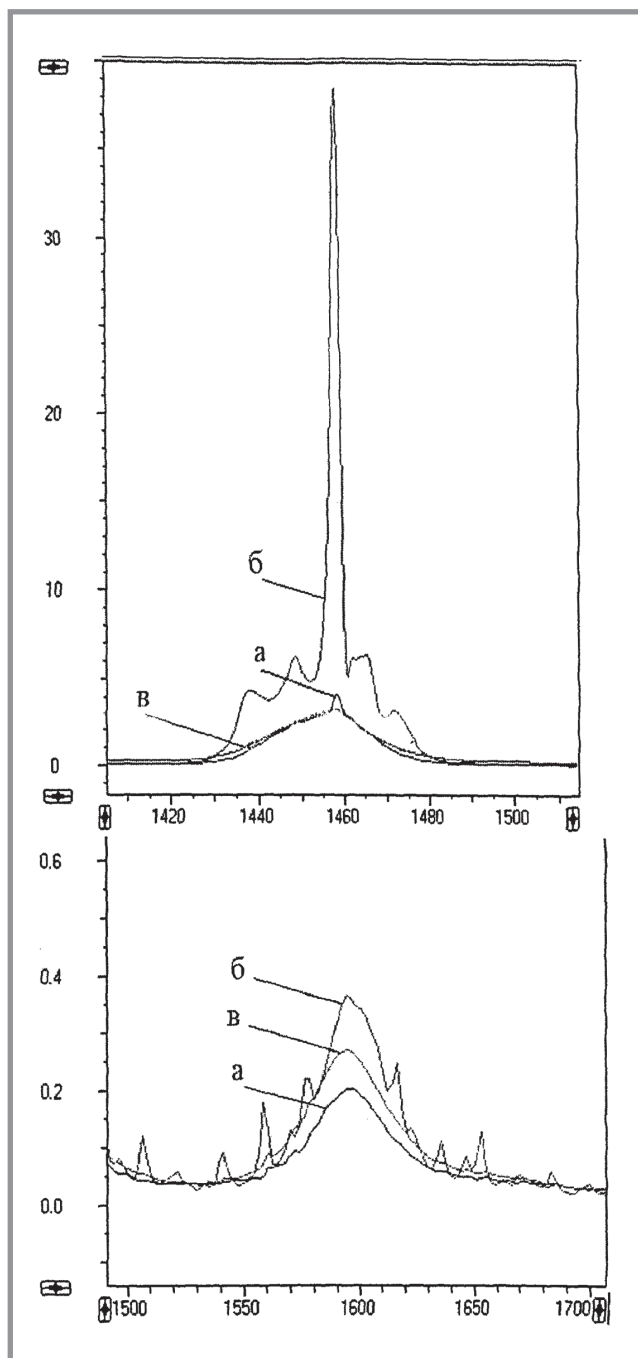


Рис. 2. ИК-спектры тонкодисперсной суспензии углеродных медьсодержащих наноструктур с концентрацией 1 г/мл: контрольный в день изготовления (а), на пятый день после приготовления до восстановления (б) и после восстановления (в)

В.А. ВЛАСОВ Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость...

свидетельствует об образовании агрегатов из частиц дисперсной фазы (рис. 2б).

Аналогичным образом ИК-спектры суспензий на основе никель- (в, г) и кобальтсодержащих (д, е) наноструктур с концентрацией 1 г/мл, полученных по примеру 2, подтверждают способность этих суспензий к восстановлению.

Выводы:

1. Способ изготовления тонкодисперсной органической суспензии углеродных металлсодержащих наноструктур взаимодействием наноструктур и полиэтиленполиамина, отличающийся тем, что порошок углеродных металлсодержащих наноструктур, представляющих собой наночастицы 3d-металла, такого как медь, или кобальт, или никель, стабилизированные в углеродных наноструктурах, механически измельчают, затем механически перетирают совместно с порционно вводимым полиэтиленполиамином до достижения содержания наноструктур не более 1 г/мл.

2. Тонкодисперсная органическая суспензия углеродных металлсодержащих наноструктур на основе полиэтиленполиамина, полученная способом по пункту 1.

Авторы патента:

Чашкин Максим Анатольевич (RU);

Кодолов Владимир Иванович (RU);

Вахрушина Марина Александровна (RU);

Ковязина Ольга Александровна (RU);

Тринеева Вера Владимировна (RU);

Захаров Андрей Иванович (RU).

Владельцы патента:

Открытое акционерное общество «Ижевский электромеханический завод «Купол» (RU).

Библиографический список:

1. Патенты и изобретения, зарегистрированные в РФ и СССР [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/252/2520193.html> (дата обращения: 23.06.14).
2. Патенты и изобретения, зарегистрированные в РФ и СССР [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/251/2515858.html> (дата обращения: 23.06.14).
3. Низина Т.А., Кисляков П.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // Строительные материалы. – 2009. – № 9. – С. 78–80.
4. Чашкин М.А. Особенности модификации металл/углеродными нанокompозитами эпоксидных композиций холодного отверждения и исследование свойств полученных полимерных композиций: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Пермь: ПНИПУ, 2012. – 17 с.
5. Энциклопедический словарь нанотехнологий. – 2010. - <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/355>.
6. Тринеева В.В., Маева И.С., Денисов В.А., Кодолов В.И. Получение наноструктур на основе металлоксидных соединений и поливинилового спирта // Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства: сборник трудов Международной конференции. – 2010. – С. 68–72.
7. Кодолов В.И., Ковязина О.А., Тринеева В.В., Васильченко Ю.М., Бахрушина М.А., Чмутин И.А. О производстве металлуглеродных нанокompозитов, водных и органических тонкодисперсных суспензий на их основе. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.kupol.ru/system/files/o_proizvodstve_metalluglerodnyh_nanokompозитов_vodnyh_i_organicheskikh_tonkodispersnyh_suspenziy_na_ih_osnove.pdf.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – Изд-во «Мир», 1976.
9. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – 1971.

Уважаемые коллеги!

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

Власов В.А. Изобретения в области нанотехнологий существенно повышают износостойкость и химическую стойкость строительных изделий // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 4. – С. 66–88. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: _____).

Vlasov V.A. Inventions in the nanotechnological area considerably increase wear- and chemical resistance of construction products. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 66–88. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed _____). (In Russian).



PATENTS FOR INVENTIONS

УДК 69

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

NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS CONSIDERABLY IMPROVE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF CONCRETES, POLYMERS, METALS AND OTHER MATERIALS

The invention «Reinforced flaked element made of natural or conglomerate stone and its multilayer protective coating (RU 2520193)» is referred to construction materials. Reinforced flaked element made of natural or conglomerate stone consists of: natural or conglomerate materials as the basis; multilayer coating which protects the mentioned basis from chemical substances and wearing mechanical factors influencing on this element where the multilayer coating includes at least three layers formed by one or many film-forming compositions which comprise top layer with scratch-resistant nanoparticles and encircled with polyester, melamine, phenolic, acryl or epoxy resin (or any combination of them) which provides protection against scratches; damper intermediate layer made of epoxy and/or acryl resin which provides impact resistant; lower layer adjoining to the basis and containing particles of Al_2O_3 or silicon carbide plus acryl polymer and providing resistance to abrasive wear. Technical result is increased wear- and chemical resistance of flaked elements from natural or conglomerate materials.

The invention «Fine organic suspension of carbon metal-containing nanostructures and the method to produce it (RU 2515858)» is referred to the area of physical and colloid chemistry and can be used to obtain polymer compositions. Fine organic suspension of carbon metal-containing nanostructures is produced by interaction between nanostructures and polyethylenepolyamine. At first the powder of carbon metal-containing nanostructures (which are nanoparticles of 3d-metal such as copper, cobalt, nickel stabilized in carbon nanostructures) is mechanically milled, then it is mechanically ground with polyethylenepolyamine introduced portionally unless and until the

content of nanostructures is less 1 g/ml. The invention results in decreased power inputs as the obtained fine organic suspension of carbon and metal-containing nanostructures is able to recover due to regular mixing.

Key words: reinforced flaked element, carbon metal-containing nanostructures, 3d-metal nanoparticles, fine organic suspension.

References:

1. Patents and inventions registered in RF and USSR [Electronic source]. Access mode: <http://www.findpatent.ru/patent/252/2520193.html> (date of access: 23.06.14).
2. Patents and inventions registered in RF and USSR [Electronic source]. Access mode: <http://www.findpatent.ru/patent/251/2515858.html> (date of access: 23.06.14).
3. *Nizina T.A., Kisljakov P.A.* Optimizacija svojstv jepoksidnyh kompozitov, modifitsirovannyh nanochasticami [Optimization of properties of epoxy composites modified with nanoparticles]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2009. № 9. p. 78–80. (In Russian).
4. *Chashkin M.A.* Osobennosti modifikacii metall/uglerodnymi nanokompozitami jepoksidnyh kompozitsij holdnogo otverzhdenija i issledovanie svojstv poluchennyh polimernyh kompozitsij [Characteristics of modification of epoxy compositions of cold condensation with metal/carbon nanocomposites and research of properties of obtained polymer compositions]. Abstract of Ph.D. thesis. Perm'. PNIPU, 2012. 17 p. (In Russian).
5. *Jenciklopedicheskiy slovar' nanotekhnologij* [Encyclopaedic Dictionary of Nanotechnologies]. 2010. Available on-line: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/355>. (In Russian).
6. *Trineeva V.V., Maeva I.S., Denisov V.A., Kodolov V.I.* Poluchenie nanostruktur na osnove metalloksidnyh soedinenij i polivinilovogo spirta [Obtaining of nanostructures based on metaloxide combinations and polyvinyl alcohol]. *Nanotekhnologii dlja jekologichnogo i dolgovechnogo stroitel'stva: sbornik trudov Mezhdunarodnoj konferencii. [Proceedings of International Conference «Nanotechnologies for ecological and durable construction»] 2010.* pp. 68–72. (In Russian).
7. *Kodolov V.I., Kovjazina O.A., Trineeva V.V., Vasil'chenko Ju.M., Bahrushina M.A., Chmutin I.A.* O proizvodstve metalluglerodnyh nanokompozitov, vodnyh i organicheskikh tonkodispersnyh suspenzij na ih osnove [On the production of metalcarbon nanocomposites, water and organic fine suspensions based on them]. [Electronic resource]. Available at: http://www.kupol.ru/system/files/o_proizvodstve_metalluglerodnyh_nanokompozitov_vodnyh_i_organicheskikh_tonkodispersnyh_suspenzij_na_ih_osnove.pdf.
8. *Gordon A., Ford R.* Sputnik himika. Fiziko-himicheskie svojstva, metodiki, bibliografija [Chemist's manual. Physical and chemical properties, methods, bibliography]. Publishing House «Mir», 1976. (In Russian).
9. *Kazicyna L.A., Kupletskaja N.B.* Primenenie UF-, IK- i JaMR-spektroskopii v organicheskoy himii [Application of UV-, IR- and NMR-spectroscopy in organic chemistry]. 1971. (In Russian).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Vlasov V.A. Inventions in the nanotechnological area considerably increase wear- and chemical resistance of construction products. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.* 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 66–88. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed __ ____). (In Russian).