



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B82B 3/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016144398, 11.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.11.2016

Дата регистрации:
15.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.11.2016

(45) Опубликовано: 15.02.2018 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

143026, Москва, территория инновационного
центра "Сколково", 4, оф. 402.1, ООО "ЦИС
"Сколково"

(72) Автор(ы):

Крестинин Анатолий Васильевич (RU),
Марченко Александр Петрович (RU),
Радугин Александр Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Углерод Чг" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2490204 C1, 20.08.2013. RU
2495887 C1, 20.10.2013. RU 2531172 C2,
20.10.2014. US 20090297424 A1, 03.12.2009. RU
2400462 C1, 27.09.2010. WO 2007145918 A2,
21.12.2007.

(54) Способ получения композитного материала

(57) Реферат:

Использование: для получения композитного материала, содержащего полимер на основе акриламида или метакриламида и углеродных нанотрубок. Сущность изобретения заключается в том, что способ получения композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок включает следующие этапы: обработка в ультразвуке раствора, содержащего акриламид или метакриламид, воду или кислоту, диметилсульфоксид с растворенными в нем фторированными углеродными нанотрубками; разбавление водой обработанного раствора с последующим центрифугирование разбавленного

раствора; осаждение композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок из раствора в ампулах; разбавление композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок с последующей обработкой водного раствора в ультразвуковой ванне; фильтрование обработанного водного раствора композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок, промывка и сушка. Технический результат: обеспечение возможности снижения энергозатрат и времени получения композитного материала с высоким выходом композитного материала. 4 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 645 007 C1

RU 2 645 007 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B82B 3/00 (2006.01)

(21)(22) Application: **2016144398**, 11.11.2016

(24) Effective date for property rights:
11.11.2016

Registration date:
15.02.2018

Priority:

(22) Date of filing: 11.11.2016

(45) Date of publication: 15.02.2018 Bull. № 5

Mail address:

143026, Moskva, territoriya innovatsionnogo tsentra
"Skolkovo", 4, of. 402.1, OOO "TSIS "Skolkovo"

(72) Inventor(s):

**Krestinin Anatolij Vasilevich (RU),
Marchenko Aleksandr Petrovich (RU),
Radugin Aleksandr Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Uglerod Chg" (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINING COMPOSITE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: use to produce a composite material containing a polymer based on acrylamide or methacrylamide and carbon nanotubes. Essence of invention lies in that the method for producing a composite material based on a polymer and carbon nanotubes includes the following steps: treatment in ultrasound of a solution containing acrylamide or methacrylamide, water or acid, dimethylsulfoxide with fluorinated carbon nanotubes dissolved therein; dilution of the treated solution with water, followed by centrifugation of the diluted solution; deposition of a

composite material based on a polymer and carbon nanotubes from a solution in ampoules; dilution of the composite material based on a polymer and carbon nanotubes followed by treatment of the aqueous solution in an ultrasonic bath; filtration of a treated aqueous solution of the composite material based on a polymer and carbon nanotubes, washing and drying.

EFFECT: reduced energy costs and time of producing a composite material with a high yield of the composite material.

5 cl, 1 tbl

RU 2 645 007 C1

RU 2 645 007 C1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к способу получения композитного материала, содержащего полимер на основе акриламида или метакриламида и углеродных нанотрубок, предназначенного для усиления механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных смол, модификации различных клеевых составов для получения суперконденсаторов и др.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Известен способ получения нанокompозитного материала на основе полиолефинов и углеродных нанотрубок диспергированных путем ультразвуковой обработки, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки в течение 0,5-1 ч механически растирают в воде с добавлением водорастворимого полимера с концентрацией 0,01-0,1 мас. %, после чего полученную суспензию диспергируют ультразвуком в течение 30 мин при максимальной температуре среды не выше 70°C с последующим нанесением ее на поверхность гранул полиолефина и сушкой полученных гранул нанокompозита, содержащих до 0,5 мас. % углеродных трубок (RU 2490204 C1, опубл. 20.08.2013).

Недостатком известного композитного материала являются высокие энергозатраты и длительность получения композитного материала, невозможность получения ковров композитного материала.

Наиболее близким аналогом заявленного изобретения является способ замещения фтора во фторированных углеродных нанотрубках путем химических реакций с различными реагентами, такими как амины, амиды, аминокислоты, аминокислоты и др. (В.Н. Хабашеску. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных, Обзор. Успехи химии 80 (8), 2011, с. 739-760).

Недостатком наиболее близкого аналога является высокие энергозатраты и длительность получения композитного материала, сшивки трубок полимерными цепями, например, при использовании мочевины.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей заявленной группы изобретений является разработка способа получения композитного материала на основе акриламида или метакриламида и углеродных нанотрубок (AA или МАА)-углеродные нанотрубки.

Техническим результатом заявленной группы изобретений является снижение энергозатрат и времени получения композитного материала с высоким выходом композитного материала.

Указанный технический результат достигается за счет того, что способ получения композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок, включает следующие этапы:

а) обработка в ультразвуке раствора, содержащего акриламид или метакриламид, воду или кислоту, диметилсульфоксид с растворенными в нем фторированными углеродными нанотрубками;

б) разбавление водой обработанного раствора с последующим центрифугированием разбавленного раствора;

в) осаждение композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок из раствора в ампулах;

г) разбавление композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок с последующей обработкой водного раствора в ультразвуке;

е) фильтрование обработанного водного раствора композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок, промывка и сушка.

Применяют однослойные или многослойный фторированные углеродные нанотрубки.

Концентрация фторированных углеродных нанотрубок составляет 1-2 мг/г.

Дополнительно после этапа d) осуществляют нагрев при температуре 75-80°C композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок в присутствии концентрированных минеральных кислот, такие, как серная, азотная и др.

Дополнительно после этапа d) осуществляют взаимодействие композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок в присутствии щелочи и гипохлорита натрия. Применяют щелочи, содержащие металлы первой и второй группы таблицы Менделеева, такие как КОН, NaOH, Ba(OH)₂ и др.

10 ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок (УНТ) осуществляют следующим образом.

Приготавливают при комнатной температуре раствор, содержащий 5-7 мас. % акриамида (АА) или метакриламида (МАА), 1-5 мас. воды или 0,1-1 мас. % кислоты и 15 остальное - диметилсульфоксид (ДМСО) с растворенными в нем фторированными углеродными нанотрубками (F-УНТ), при этом концентрация фторированных углеродных нанотрубок составляет 1-2 мг/г. В качестве кислоты при приготовлении вышеуказанного раствора применяют концентрированные минеральные кислоты, такие как соляная, серная, азотная и др.

20 Затем приготовленный раствор помещают в ультразвуковой концентратор, в котором раствор подвергался звуковой обработке при частоте 10 КГц в течение 20 мин, в результате которой происходит замещение фтора на АА или МАА с получением раствора композитного материала полимер (АА или МАА)-УНТ.

25 Далее полученный раствор композитного материала при комнатной температуре разбавляют водой в 10 раз и подвергают центрифугированию при 6000 об/мин в течение 15 мин. В результате центрифугирования полимер-УНТ осаждается в ампулах.

30 Затем композитный материал разбавляют водой, водный раствор подвергают обработке в ультразвуковой ванне при частоте 50 Гц в течение 10-15 мин для удаления оставшихся АА или МАА а также их полимеров, и остатков ДМСО. После чего обработанный водный раствор композитного материала пропускают через фильтр в 1 мкн, где композитный материал (АА или МАА)-УНТ отфильтровывается от воды (кислоты до нейтральной реакции), затем промывается ацетоном и высушивается в шкафу при температуре 125°C. В результате получается твердый конечный продукт в виде композитного материала полимер (АА или МАА)-УНТ.

35 Далее по необходимости после обработки в ультразвуковой ванне раствор композитного материала МАА-УНТ подвергают нагреву при температуре 75-80°C в присутствии концентрированных минеральных кислот (серная, хлорная, азотная и др.) для получения композитного материала полиакриловая кислота (ПАК)-УНТ или 40 взаимодействию со щелочью и гипохлоритом натрия для получения композитного материала поливиниламин (ПВАМ)-УНТ.

Для получения композитного материала ПАК-УНТ, раствор композитного материала МАА-УНТ подвергается нагреву в 100-кратном избытке от массы композитного материала концентрированной HCl в течение 12 часов при 80°C. После чего отмывается 45 избыток кислоты водой до нейтральной реакции раствора. Осаждают из водного раствора композитный материал ПАК-УНТ путем центрифугирования при 6 тыс. об/мин. Полученный осадок содержит примерно 98% воды, затем его заливают безводным изопропиловым спиртом, примерно в 10 кратном избытке, и удаляют воду за счет образования азеотропа, промывая избытком спирта на 1 мк фильтре.

Для получения композитного материала ПВАМ-УНТ, осуществляют взаимодействие раствора композитного материала МАА-УНТ с большим избытком щелочи (100-кратный по отношению к композитному материалу) и небольшим избытком гипохлорита натрия. После чего отмывают избыток щелочи водой до нейтральной реакции раствора, затем заливают безводным изопропиловым спиртом примерно в 10-кратном избытке и удаляют воду за счет образования азеотропа, промывая избытком спирта на 1 мкн фильтре.

В таблице 1 представлены результаты экспериментов заявленного способа.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет снизить энергозатраты и время получения композитного материала с высоким выходом композитного материала, за счет выполнения способа при комнатной температуре, по сравнению с наиболее близким аналогом, в котором обработку ультразвуком осуществляют при температуре выше 130°C, например при использовании мочевины.

Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретный вариант его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления изобретения, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании. Соответственно изобретение следует считать ограниченным по объему только нижеследующей формулой изобретения.

Таблица 1

| № | Состав раствора, мас. % | | | | | Концентрация F-УНТ, мг/г | Выход конечного продукта, % |
|----|-------------------------|-----|------|-----|-------------|--------------------------|-----------------------------|
| | АА | МАА | вода | НСI | ДМСО+ F-УНТ | | |
| 1 | 5 | - | 1 | - | 94 | 1,25 мг/г | 102% |
| 2 | 6 | - | 3 | - | 91 | 1,25 мг/г | 102% |
| 3 | 7 | - | 5 | - | 88 | 1,25 мг/г | 97,8% |
| 4 | - | 5 | 1 | - | 94 | 2,0 мг/г | 109,7% |
| 5 | - | 6 | 3 | - | 91 | 1,25 мг/г | 104% |
| 6 | - | 7 | 5 | - | 88 | 1,5 мг/г | 192% |
| 7 | 5 | - | - | 0,1 | 94,9 | 1,25 мг/г | 102% |
| 8 | 6 | - | - | 0,5 | 93,5 | 1,25 мг/г | 96% |
| 9 | 7 | - | - | 1 | 92 | 1 мг/г | 88% |
| 10 | 5 | - | - | 0,1 | 94,9 | 1 мг/г | 84% |
| 11 | 6 | - | - | 0,5 | 93,5 | 1 мг/г | 88% |
| 12 | 7 | - | - | 1 | 92 | 1 мг/г | 79% |

(57) Формула изобретения

1. Способ получения композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок, включающий следующие этапы:

а) обработка в ультразвуке раствора, содержащего акриламид или метакриламид, воду или кислоту, диметилсульфоксид с растворенными в нем фторированными углеродными нанотрубками;

б) разбавление водой обработанного раствора с последующим центрифугированием разбавленного раствора;

в) осаждение композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок из раствора в ампулах;

г) разбавление композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок с последующей обработкой водного раствора в ультразвуковой ванне;

е) фильтрование обработанного водного раствора композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок, промывка и сушка.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что применяют однослойные или многослойные фторированные углеродные нанотрубки.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что концентрация фторированных углеродных нанотрубок составляет 1-2 мг/г.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно после этапа d) осуществляют нагрев при температуре 75-80°C композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок в присутствии концентрированных минеральных кислот.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно после этапа d) осуществляют взаимодействие композитного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок со щелочью и гипохлоритом натрия.

10

15

20

25

30

35

40

45