



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 00859**

(22) Data de depozit: **20/09/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2017** BOPI nr. **9/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2012 BOPI nr. **5/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"**
DIN GALAȚI, STR.DOMNEASCĂ NR.47,
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• **DIMA DUMITRU,**
STR.REGIMENT 11 SIRET NR.19, BL.E 6,
SC.2, AP.23, GALAȚI, GL, RO;

• **MURĂRESCU MONICA,**
STR.DOMNEASCĂ NR.17, BL.B, SC.2,
ET.1, AP.11, GALAȚI, GL, RO;
• **ANDREI GABRIEL,**
STR.ARMATA POPORULUI NR.10, BL.CL 2,
SC.2, AP.24, GALAȚI, GL, RO;
• **CÎRCIUMARU ADRIAN, CALEA GIULEȘTI**
NR.22, BL.OD 5, SC.1, AP.1, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
TW 201021274; TW 201021273;
MY 140668 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR COMPOZITE
POLIMERICE CU NANOTUBURI DE CARBON
PRIN DISPERSIE SUCCESIVĂ MECANICĂ, ULTRASONICĂ
ȘI MAGNETICĂ**



RO 127396 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor compozite polimerice, cu nanotuburi de carbon, prin dispersie succesivă, mecanică, ultrasonică și magnetică.

3 Sunt cunoscute tehnologii de obținere a materialelor compozite realizate din aditivi nanoscopici (nanotuburi de carbon) și polimeri (rășină poliesterică nesaturată, tip AROPOL™ G105 TPB), prin dispersia mecanică și ultrasonică. Dezavantajul acestor metode constă în aceea că nu asigură un grad înalt de compatibilizare a aditivului cu matricea polimerică, și nu conferă o bună adeziune la nivelul interfeței aditiv - matrice polimerică.

7 În documentul **TW 201021274** este descris un procedeu de preparare a unei celule de alimentare pentru o membrană de schimb de protoni. Procedeu cuprinde etapele de compoundare prin topire a unei rășini de polipropilenă cu 50...95% pulbere de grafit, în care se adaugă 0,05...20% nanotuburi de carbon, urmată de formare prin turnare la 100...250°C și presiune ridicată, când se obține o placă bipolară compozită.

13 Documentul **TW 201021273** descrie un procedeu de preparare a unei plăci bipolare compozite, pentru o membrană de schimb de protoni a unei celule de alimentare. Procedeu constă în compoundare de ester vinilic cu 60...95% grafit în care se adaugă 0,05...10% nanotuburi de carbon reactive, modificate prin reacție de acil-clorurare-amidare, după care se formează la temperatură și presiune.

19 Documentul **MY 140668 (A)** se referă la compozite cu conținut de nanotuburi de carbon, și la un procedeu de obținere a unui material compozit cu conținut de nanotuburi de carbon. Procedeu constă în mai multe faze, dintre care: polimerizarea unui monomer olefinic în prezență de nanotuburi de carbon, pretratate, utilizate ca suport de catalizare, polimerizarea monomerului la suprafața nanotuburilor astfel încât să se obțină o matrice polimerică în jurul nanotuburilor de carbon.

25 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compatibilități mult mai bune între aditiv și matrice, asigurând proprietăți fizico-chimice îmbunătățite, prin tratarea nanotuburilor de carbon, și prin introducerea unei noi tehnici de dispersie față de cele existente, dispersia magnetică.

27 Procedeu de obținere a materialelor compozite polimerice, cu nanotuburi de carbon, înlătură dezavantajele enumerate mai sus prin aceea că are următoarele etape:

31 - acoperirea suprafeței matriței cu ceară de carnauba, și fixarea acesteia pe sistemul magnetic vibrant;

33 - dispersia mecanică prin mojarare a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de Fe_2O_3 în matricea polimerică, și aducerea masei de reacție în vasul de ultrasonare;

35 - ultrasonare timp de 10 min, degazare în vid a masei de reacție, adăugarea catalizatorului inițiator peroxide de metiletilcetonă, agitare mecanică;

37 - transvazarea materialului compozit în fază fluidă în matriță;

39 - începerea operației de vibrare pe parcursul timpului de gelifiere a rășinii, timp de 15...20 min, polimerizarea matricei poliesterice până la realizarea fazei finale, timp de 1,5 h;

41 - demularea materialului compozit în fază solidă, și stabilizarea termică a compozitului prin tratament termic la o temperatură de 353°K, în etuvă, timp de 8 h.

43 Metoda de obținere a materialelor compozite polimerice cu nanotuburi de carbon, prin dispersie succesivă, mecanică, ultrasonică și magnetică, conform invenției, se realizează prin aplicarea următoarelor etape și operații:

45 I - Pregătirea matrițelor de turnare a materialului compozit în fază fluidă, pe sistemul magnetic vibrant:

- 47 1. acoperirea suprafeței suportului din sticlă cu agent demulant;
2. acoperirea suprafeței matriței din cauciuc cu agent demulant;

RO 127396 B1

3. acoperirea suprafeței capacului din sticlă cu agent demulant;	1
4. fixarea suportului, împreună cu matrița din cauciuc pe sistemul magnetic vibrant.	
II - Obținerea propriu-zisă a materialului compozit prin dispersia nanotuburilor de carbon în matricea polimerică:	3
1. obținerea nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III), și separarea prin centrifugare a nanotuburilor din soluție, spălarea în trepte a nanotuburilor acoperite cu apă bidistilată și alcool etilic absolut, uscarea în etuvă și, în final, măcinarea uscată;	5
2. dispersia mecanică a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III), prin mojarare, în matricea polimerică;	7
3. aducerea cantitativă a masei de reacție în vasul de ultrasonare;	9
4. ultrasonarea masei de reacție;	11
5. degazarea în vid a masei de reacție;	13
6. adăugarea catalizatorului inițiator;	
7. agitarea mecanică.	15
III - Turnarea materialului compozit obținut în matrițe, în câmp magnetic vibrant:	
1. transvazarea materialului compozit în fază fluidă, în matriță, fără introducerea accidentală a unor incluziuni gazoase;	17
2. atașarea capacului de sticlă peste matrița din cauciuc umplută cu material compozit în fază fluidă;	19
3. eliminarea prin presare controlată a surplusului de material compozit în fază fluidă, astfel încât să nu se introducă incluziuni gazoase;	21
4. pornirea sistemului magnetic vibrant pe parcursul timpului de gelifiere a rășinii;	23
5. polimerizarea matricei polimerice până la realizarea structurii finale.	
IV - Demularea materialului compozit în fază solidă:	25
1. extragerea epruvetelor turnate din matrița de cauciuc.	
2. debavurarea mecanică a epruvetelor extrase.	27
V - Stabilizarea materialului compozit prin tratament termic:	
- materialele obținute sunt stabilizate termic, pentru definitivarea structurii reticulate a rășinii poliesterice.	29
Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:	31
- este simplă și nu implică metode chimice complicate;	
- utilizează materiale ușor de procurat și ieftine;	33
- asigură un grad înalt de compatibilizare a nanoparticulelor de carbon cu matricea polimerică;	35
- asigură o foarte bună aderență între nanotuburile de carbon și polimer;	
- este o metodă ieftină;	37
- asigură o mai bună dispersie a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III), prin împiedicarea formării clusterelor (aglomerări de nanotuburi de carbon); câmpul magnetic vibrant interacționează cu nanotuburile de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III), în interiorul matricei polimerice;	39
- introduce o etapă suplimentară în procesul de dispersie a nanotuburilor de carbon, în cadrul procesului tehnologic de obținere a unui material compozit polimeric, cu nanotuburi de carbon;	41
- poate fi aplicată și în cazul altor combinații de nanoparticule cu alte tipuri de polimeri, dacă polimerul are o fluiditate comparabilă cu a rășinilor poliesterice nesaturate.	45
Prezentarea pe scurt a figurilor:	47
- fig. 1 reprezintă un aparat care generează un câmp magnetic vibrant;	
- fig. 2 reprezintă montarea matriței cu suport pe aparatul care generează un câmp magnetic vibrant;	49

RO 127396 B1

- 1 - fig. 3 reprezintă cântărirea CNT-uri lor;
- fig. 4 reprezintă introducerea CNT-urilor în mojar;
3 - fig. 5 reprezintă introducerea unei mici cantități de rășină;
- fig. 6 reprezintă măcinarea umedă a CNT-urilor;
5 - fig. 7 reprezintă transvazarea CNT-urilor măcinate umed în vasul de ultrasonare;
- fig. 8 reprezintă spălarea urmelor de CNT-uri din mojar;
7 - fig. 9 reprezintă ultrasonarea CNT-urilor în matricea polimerică;
- fig. 10 reprezintă vidarea CNT-urilor în matricea polimerică;
9 - fig. 11 reprezintă adăugarea catalizatorului inițiator de polimerizare;
- fig. 12 reprezintă turnarea materialului compozit în matriță;
11 - fig. 13 reprezintă atașarea capacului matriței fără a introduce bule de aer;
- fig. 14 reprezintă scoaterea din matriță a materialelor compozite.

13 Este prezentat, în continuare, un exemplu de aplicare a invenției în acord cu etapele și operațiile descrise anterior, conform fig. 1...14.

15

I - Pregătirea matrițelor de turnare a materialului compozit în fază fluidă, pe sistemul magnetic vibrant

17

19 1. Acoperirea suprafeței suportului din sticlă cu agent demulant (ceară de carnauba) în strat uniform, subțire.

19

21 2. Acoperirea suprafeței matriței din cauciuc cu agent demulant (ceară de carnauba) în strat uniform, subțire.

21

23 3. Acoperirea suprafeței capacului din sticlă cu agent demulant (ceară de carnauba) în strat uniform, subțire.

23

25 4. Fixarea suportului, împreună cu matrița din cauciuc, pe sistemul magnetic vibrant.

25

II - Obținerea materialului compozit prin dispersia nanotuburilor de carbon în matricea polimerică

27

29 1. Obținerea nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III) este realizată prin dispersia nanotuburilor de carbon cu ajutorul unui agent tensioactiv sulfat dodecil de sodiu (SDS), soluție 1%, și ultrasonarea timp de 10 min cu generatorul de ultrasunete BANDELIN HD3200, cu o amplitudine de 40%, apoi adăugarea cantitativă de soluție de clorură de Fe(III) 1M, sub agitare magnetică, timp de 5 min, și apoi ultrasonarea timp de 31 de 10 min cu generatorul de ultrasunete BANDELIN HD3200, cu o amplitudine de 40%; în continuare se adaugă cantitativ soluție de amoniac 1M până la $pH = 8,5$, ultrasonarea timp de 33 30 min cu generatorul de ultrasunete BANDELIN HD3200, cu o amplitudine de 40%, spălarea în trepte a nanotuburilor acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III) cu apă bidistilată, 35 până la $pH = 5,5$, și separarea prin centrifugare a nanotuburilor din soluție (viteză de centrifugare de 6000 rpm), spălarea în trepte a nanotuburilor funcționalizate cu apă bidistilată 37 în alcool etilic absolut, uscarea în etuvă timp de 8 h la $443^{\circ}K$ și, în final, măcinarea uscată. 39

41 2. Dispersia mecanică, prin mojarare, a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III) în matricea polimerică.

41

43 3. Aducerea cantitativă a masei de reacție în vasul de ultrasonare.

43

45 4. Ultrasonarea timp de 10 min cu generatorul de ultrasunete, cu o amplitudine de 40%.

45

47 5. Degazarea în vid a masei de reacție.

47 6. Adăugarea catalizatorului inițiator (peroxid de metiletiletetonă P-MEK).

47

47 7. Agitarea mecanică.

RO 127396 B1

<i>III - Turnarea materialului compozit în matrițe, în câmp magnetic vibrant</i>	1
1. Transvazarea materialului compozit în fază fluidă, fără introducerea accidentală a unor incluziuni gazoase.	3
2. Atașarea capacului de sticlă peste matrița din cauciuc umplută cu material compozit în fază fluidă.	5
3. Eliminarea prin presare controlată a surplusului de material compozit în fază fluidă, astfel încât să nu se introducă incluziuni gazoase.	7
4. Pornirea sistemului magnetic vibrant pe parcursul timpului de gelifiere a rășinii (circa 15...20 min).	9
5. Polimerizarea matricei polimerice până la realizarea structurii finale (circa 1,5 h).	11
<i>IV - Demularea materialului compozit în fază solidă</i>	
1. Extragerea epruvetelor turnate din matrița din cauciuc.	13
2. Debavurarea mecanică a epruvetelor extrase.	15
<i>V - Stabilizarea materialului compozit prin tratament termic</i>	
Materialele realizate se stabilizează termic, definitivându-se structura finală reticulată a rășinii poliesterice, la o temperatură de 353°K în etuvă, timp de 8 h.	17

RO 127396 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a materialelor compozite polimerice cu matrice din rășină poli-
esterică nesaturată, de tip ortoftalic, și nanotuburi de carbon, prin dispersie succesivă,
5 **caracterizat prin aceea că** prezintă următoarele etape:

5

- acoperirea suprafeței matriței cu ceară de carnauba, și fixarea acesteia pe sistemul
7 magnetic vibrant;

7

- dispersie mecanică prin mojarare a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat
9 molecular de Fe_2O_3 în matricea polimerică, și aducerea masei de reacție în vasul de ultra-
sonare;

9

- ultrasonare timp de 10 min, degazare în vid a masei de reacție, adăugarea cataliza-
11 torului inițiator peroxid de metiletilcetonă, agitare mecanică;

11

- transvazarea materialului compozit în fază fluidă în matriță;

13

- începerea operației de vibrare pe parcursul timpului de gelifiere a rășinii, timp de
15 15...20 min, polimerizarea matricei poliesterice până la realizarea fazei finale, timp de 1,5 h;

15

- demularea materialului compozit în fază solidă, și stabilizarea termică a com-
17 pozitului prin tratament termic la o temperatură de 353°K în etuvă, timp de 8 h.

17

(51) Int.Cl.

B2B 3/00 (2006.01);

C08J 5/00 (2006.01);

C08K 3/04 (2006.01)



Fig. 1

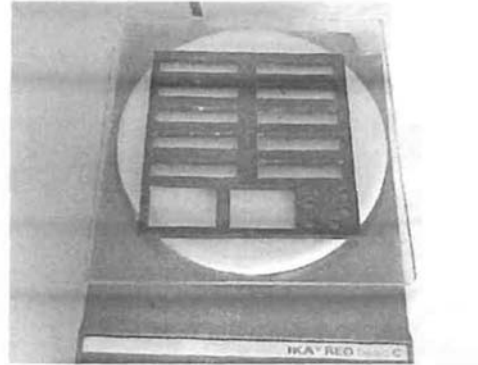


Fig. 2



Fig. 3

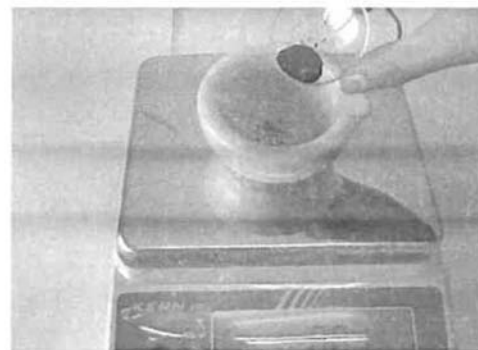


Fig. 4



Fig. 5

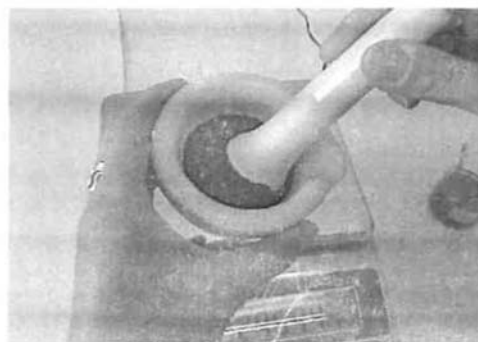


Fig. 6

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);

C08J 5/00 (2006.01);

C08K 3/04 (2006.01)



Fig. 7



Fig. 8

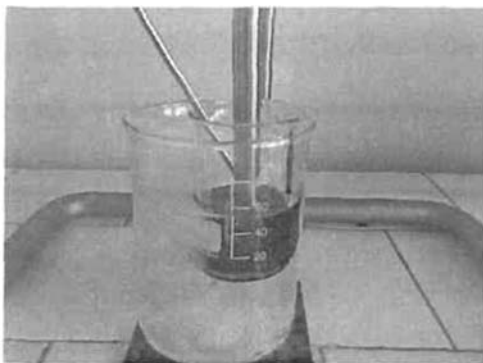


Fig. 9

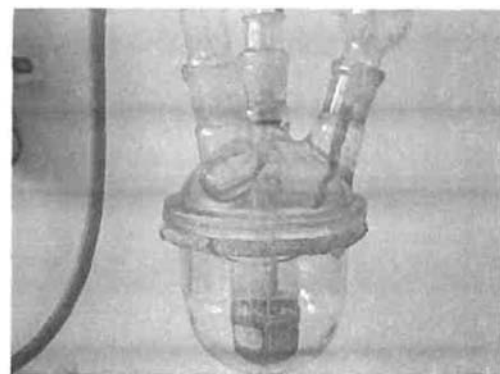


Fig. 10

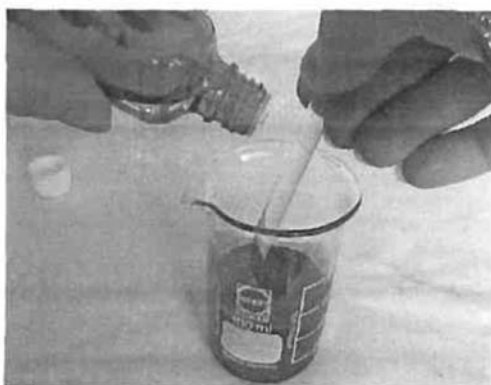


Fig. 11

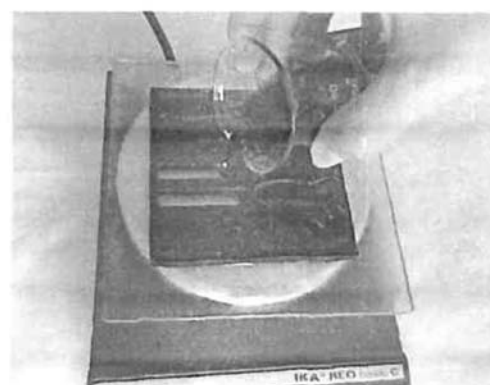


Fig. 12

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);

C08J 5/00 (2006.01);

C08K 3/04 (2006.01)

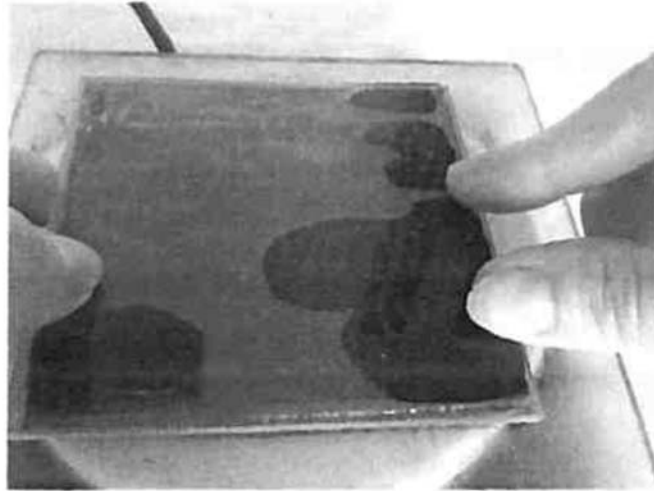


Fig. 13

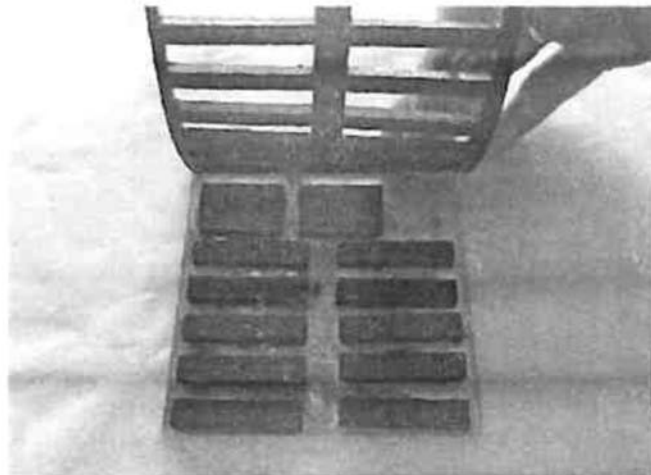


Fig. 14



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 418/2017