



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00859

(22) Data de depozit: 20.09.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.05.2012 BOPi nr. 5/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"  
DIN GALAȚI, STR. DOMNEASCĂ NR. 47,  
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:  
• DIMA DUMITRU, STR. REGIMENT 11  
SIRET NR. 19, BL. E6, 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. OD5, SC. 1, AP. 1, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a materialelor compozite polimerice cu nanotuburi de carbon prin dispersie succesivă mecanică, ultrasonică și magnetică. Metoda conform invenției constă în pregătirea matritelor și a suportului prin acoperire cu ceară de carnauba, ca agent demulant, montarea acestora pe aparatul care generează câmp magnetic vibrant, obținerea materialului compozit prin dispersia mecanică a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de  $Fe_2O_3$  prin măcinarea umedă într-un mojar a acestora, împreună cu o mică cantitate de rășină, transvazarea și aducerea cantitativă a nanotuburilor de carbon în vasul de

ultrasonare, ultrasonarea nanotuburilor și a matricei polimerice timp de 10 min, urmată de vidarea acestora, adăugarea catalizatorului de polimerizare, turnarea materialului compozit obținut în matrită, atașarea capacului matritei fără a introduce incluziuni gazoase și menținerea materialului compozit sub acțiunea sistemului magnetic vibrant timp de 15...20 min, pentru gelifiere, urmată, după 1, 5, h, de demularea materialului compozit rezultat, de debavurare și în final de tratare termică timp de 8 h, în etuvă.

Revendicări: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a 206 00859 Data depozit ... 20.09.2010..
--

**Descrierea invenției**

**METODĂ DE OBTINERE A MATERIALELOR COMPOZITE POLIMERICE CU NANOTUBURI DE CARBON PRIN DISPERSIE SUCCESIVĂ MECANICĂ, ULTRASONICĂ SI MAGNETICĂ**

Invenția se referă la o metodă de obtinere a materialelor compozite polimerice cu nanotuburi de carbon prin dispersie succesivă, mecanică, ultrasonică si magnetică.

Sunt cunoscute tehnologii de obtinere a materialelor compozite realizate din aditivi nanoscopici (nanotuburi de carbon) si polimeri (răsină poliesterică nesaturată tip AROPOL™ G105 TPB) prin dispersia mecanică si ultrasonică. Dezavantajul acestor metode consta 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 polimerica.

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

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

**I - PREGĂTIREA MATRITELOR DE TURNARE A MATERIALULUI COMPOZIT ÎN FAZĂ FLUIDĂ PE SISTEMUL MAGNETIC VIBRANT**

1. Acoperirea suprafeței suportului din sticlă cu agent demulant;
2. Acoperirea suprafeței matritei din cauciuc cu agent demulant;
3. Acoperirea suprafeței capacului din sticlă cu agent demulant;
4. Fixarea suportului, împreună cu matrita din cauciuc pe sistemul magnetic vibrant;

**II – OBTINEREA PROPRIU-ZISĂ A MATERIALULUI COMPOZIT PRIN DISPERSIA NANOTUBURILOR DE CARBON ÎN MATRICEA POLIMERICĂ**

1. Obținerea nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III) si separarea prin centrifugare a nanotuburilor din solutie , spălarea în trepte a nanotuburilor acoperite cu apă bidistilată si alcool etilic absolut, uscarea în etuvă si în final măcinarea uscată;
2. Dispersia mecanică a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III) prin mojarare, în matricea polimerică;
3. Aducerea cantitativă a masei de reactie în vasul de ultrasonare;
4. Ultrasonarea masei de reactie;
5. Degazarea în vid a masei de reactie;
6. Adaugarea catalizatorului initiator ;
7. Agitarea mecanica;

### III - TURNAREA MATERIALULUI COMPOZIT OBTINUT ÎN MATRITĂ, ÎN CÂMP MAGNETIC VIBRANT

1. Transvazarea materialului compozit în fază fluidă, în matrita, fără introducerea accidentală a unor incluziuni gazoase;
2. Atasarea capacului de sticlă peste matrita din cauciuc umplută cu material compozit în fază fluidă;
3. Eliminarea prin presare controlată a surplusului de material compozit în fază fluidă astfel încât să nu se introducă incluziuni gazoase;
4. Pornirea sistemului magnetic vibrant pe parcursul timpului de gelifiere a răsinii;
5. Polimerizarea matricei polimerice până la realizarea structurii finale;

### IV - DEMULAREA MATERIALULUI COMPOZIT ÎN FAZĂ SOLIDĂ

1. Extragerea epruvetelor turnate din matrita de cauciuc;
2. Debavurarea mecanică a epruvetelor extrase;

### V - STABILIZAREA MATERIALULUI COMPOZIT PRIN TRATAMENT TERMIC

1. Materialele obținute sunt stabilizate termic, pentru definitivarea structurii reticulate a răsinii poliesterice.

Metoda, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- este simplă și nu implică metode chimice complicate;
- utilizează materiale ușor de procurat și ieftine;
- asigură un grad înalt de compatibilizare a nanoparticulelor de carbon cu matricea polimerică;
- asigură o foarte bună aderență între nanotuburile de carbon și polimer;
- este o metodă ieftină;
- 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;
- introduce o etapă suplimentară în procesul de dispersie a nanotuburilor de carbon cadrul procesului tehnologic de obținere a unui material compozit polimeric cu nanotuburi de carbon;
- poate fi aplicată și în cazul altor combinații de nanoparticule cu alte tipuri de polimeri, dacă polimerul are o fluiditate comparabilă cu a răsinilor poliesterice nesaturate.

**Figuri**

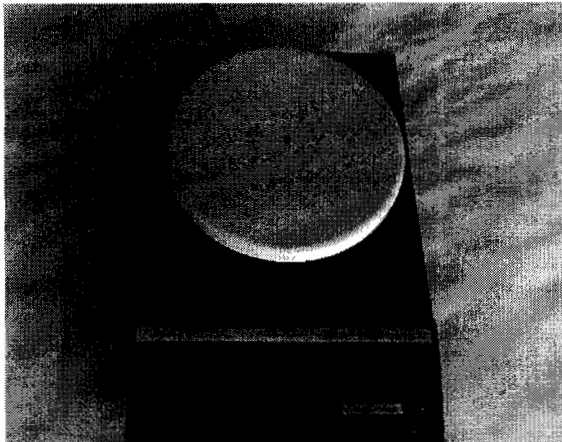


Fig.1 Aparat care generează un câmp magnetic vibrant

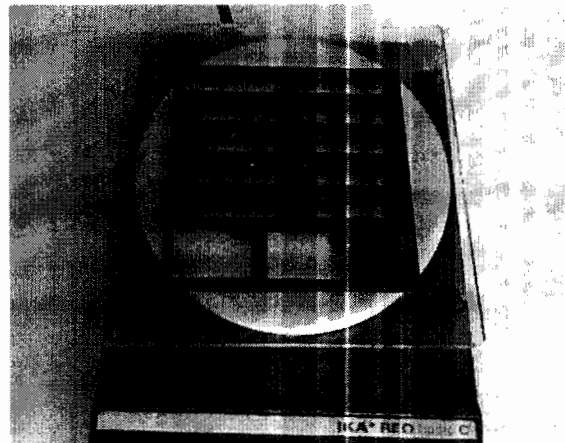


Fig.2 Montarea matricei cu suport pe aparatul care generează un câmp magnetic vibrant



Fig.3 Cântărirea CNT-urilor



Fig.4 Introducerea CNT-urilor în mojar

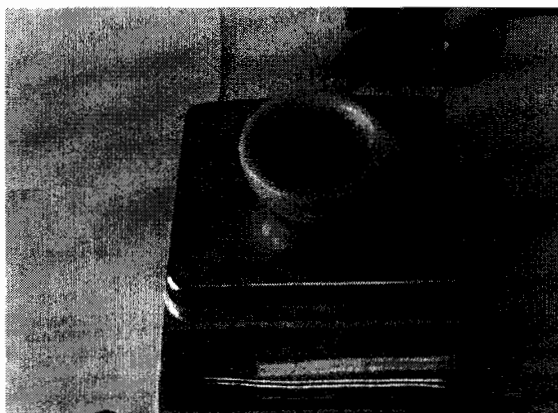


Fig.5 Introducerea unei mici cantități de rășină

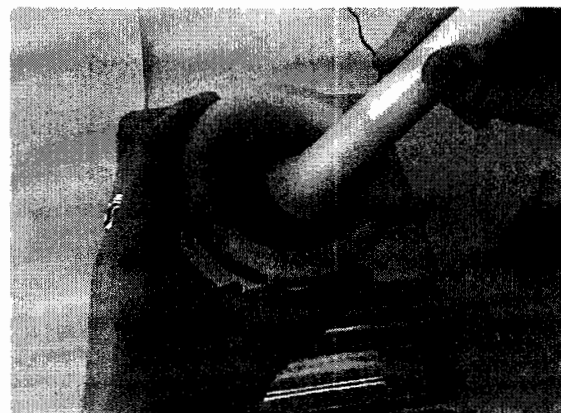


Fig.6 Măcinarea umedă a CNT-urilor



Fig.7 Transvazarea CNT-urilor măcinate umede, în vasul de ultrasonare



Fig.8 Spălarea urmelor de CNT-uri din mojar

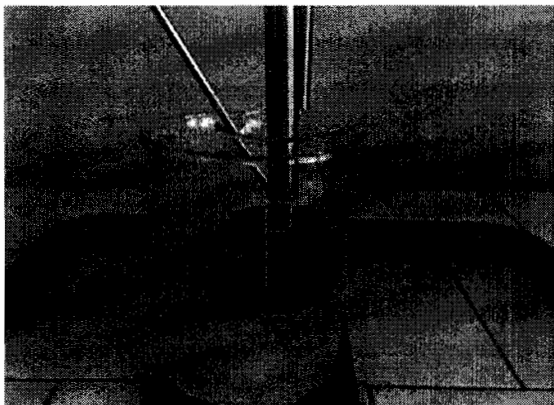


Fig.9 Ultrasonarea CNT-urilor si a matricei polimerice

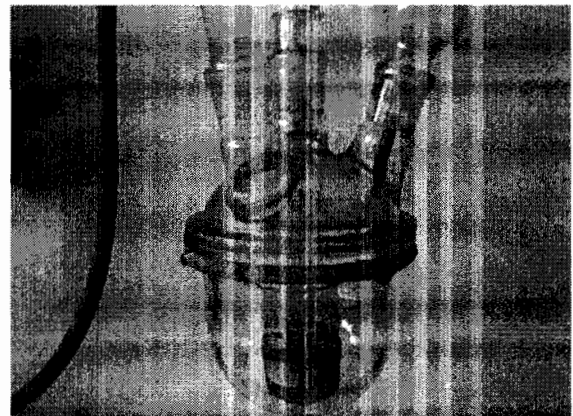


Fig.10 Vidarea CNT-urilor si a matricei ultrasonate

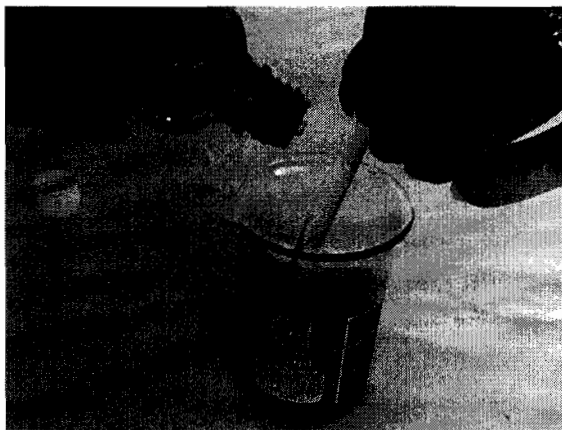


Fig.11 Adăugarea catalizatorului initiator de polimerizare



Fig.12 Turnarea materialului compozit în matrita

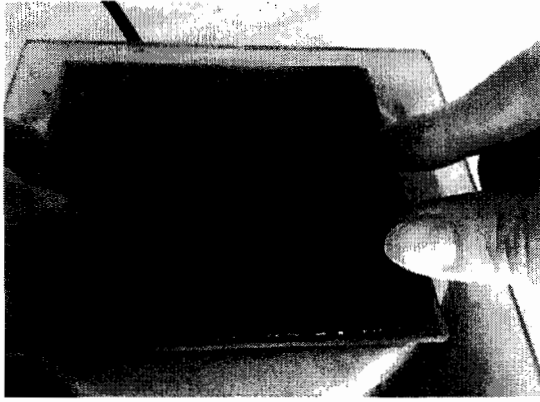


Fig.13 Atasarea capacului matritei fără a introduce bule de aer, în câmp magnetic vibrant

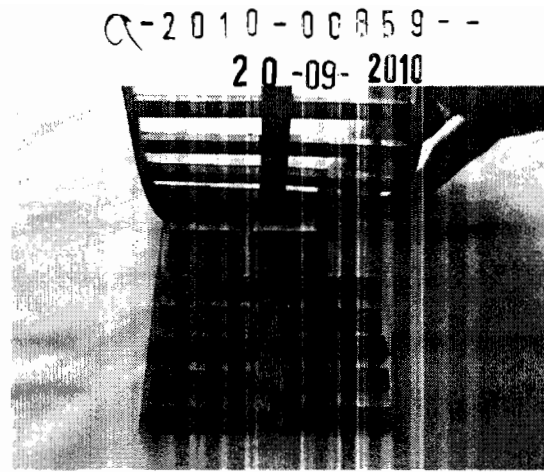


Fig. 14 Scoaterea din matrite a materialelor compozite

60

#### Prezentarea pe scurt a figurilor

- fig.1 – aparat care generează un câmp magnetic vibrant;
- fig.2 – montarea matritei cu suport pe aparatul care generează un câmp magnetic vibrant;
- fig.3 –cântărirea CNT-urilor;
- fig.4 – introducerea CNT-urilor în mojar;
- fig.5 – introducerea unei mici cantități de rășină;
- fig.6 – măcinarea umedă a CNT-urilor;
- fig.7 – transvazarea CNT-urilor măcinate umed în vasul de ultrasonare;
- fig.8 – spălarea urmelor de CNT-uri din mojar;
- fig.9 – ultrasonarea CNT-urilor si a matricei polimerice;
- fig.10 – vidarea CNT-urilor si a matricei polimerice;
- fig.11 – adăugarea catalizatorului initiator de polimerizare;
- fig.12 – turnarea materialului compozit în matrita;
- fig.13 – atasarea capacului matritei fără a introduce bule de aer;
- fig.14 – scoaterea din matrita a materialelor compozite.

Este prezentat, în continuare, un exemplu de aplicare a invenției în acord cu etapele si operatiile descrise anterior, conform figurilor 1...14.

### **I - PREGĂTIREA MATRITELOR DE TURNARE A MATERIALULUI COMPOZIT ÎN FAZĂ FLUIDĂ PE SISTEMUL MAGNETIC VIBRANT**

1. Acoperirea suprafeței suportului din sticlă cu agent demulant (ceară de carnauba) în strat uniform, subtire;
2. Acoperirea suprafeței matritei din cauciuc cu agent demulant (ceară de carnauba) în strat uniform, subtire;
3. Acoperirea suprafeței capacului din sticlă cu agent demulant (ceară de carnauba) în strat uniform, subtire;
4. Fixarea suportului, împreună cu matrita din cauciuc pe sistemul magnetic vibrant;

### **II – OBTINEREA MATERIALULUI COMPOZIT PRIN DISPERSIA NANOTUBURILOR DE CARBON ÎN MATRICEA POLIMERICĂ**

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% si ultrasonarea timp de 10 minute 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 minute și apoi ultrasonarea timp de 10 minute 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 30 minute 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 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 și cu alcool etilic absolut, uscarea în etuvă timp de 8 ore la 443K și, în final, măcinarea uscată;

2. Dispersia mecanică prin mojarare, a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de oxid de Fe(III) în matricea polimerică;
3. Aducerea cantitativă a masei de reacție în vasul de ultrasonare;
4. Ultrasonarea timp de 10 minute cu generatorul de ultrasunete BANDELIN HD3200 cu o amplitudine de 40%;
5. Degazarea în vid a masei de reacție;
6. Adăugarea catalizatorului initiator (peroxid de metiletilcetonă P-MEK);
7. Agitarea mecanică;

### **III - TURNAREA MATERIALULUI COMPOZIT ÎN MATRITA, ÎN CÂMP MAGNETIC VIBRANT**

1. Transvazarea materialului compozit în fază fluidă fără introducerea accidentală a unor incluziuni gazoase;
2. Atasarea capacului de sticlă peste matrita din cauciuc umplută cu material compozit în fază fluidă;
3. Eliminarea prin presare controlată a surplusului de material compozit în fază fluidă astfel încât să nu se introducă incluziuni gazoase;
4. Pornirea sistemului magnetic vibrant pe parcursul timpului de gelifiere a răsinii (cca. 15-20 min.).
5. Polimerizarea matricei polimerice până la realizarea structurii finale (cca. 1,5 ore).

### **IV - DEMULAREA MATERIALULUI COMPOZIT ÎN FAZĂ SOLIDĂ**

3. Extragerea epruvetelor turnate din matrita din cauciuc.
4. Debavurarea mecanică a epruvetelor extrase.

### **V - STABILIZAREA MATERIALULUI COMPOZIT PRIN TRATAMENT TERMIC**

1. Materialele realizate se stabilizează termic, definitivându-se structura finală reticulată a răsinii poliesterice, la o temperatură de 353 K în etuvă, timp de 8 ore.

## Revendicări

Metoda de obtinere a materialelor compozite polimerice cu nanotuburi de carbon prin dispersia succesivă mecanică, ultrasonică și magnetică, **caracterizată prin aceea că** necesita pregătirea matritelor de turnare a materialului compozit prin acoperirea suprafeței suportului, a capacului din sticlă și a matritei din cauciuc cu agent demulant (ceară de carnauba), fixarea suportului, împreună cu matrita din cauciuc pe sistemul magnetic vibrant, urmată de dispersia mecanică, prin mojarare, a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat molecular de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , în matricea polimerică, aducerea cantitativă a masei de reacție în vasul de ultrasonare, ultrasonare timp de 10 minute cu generatorul de ultrasunete BANDELIN HD3200, cu o amplitudine de 40%, degazarea în vid a masei de reacție, adaugarea catalizatorului și agitarea mecanică, urmata de turnarea materialului compozit în matrita, pe sistemul magnetic vibrant, fără introducerea accidentală a unor incluziuni gazoase, atasarea capacului de sticlă peste matrita din cauciuc umplută cu material compozit în fază fluidă, eliminarea prin presare controlată a surplusului de material compozit în fază fluidă, astfel încât să nu se introducă incluziuni gazoase, urmata de pornirea sistemului magnetic vibrant pe tot parcursul timpului de gelifiere a răsinii (cca. 15-20 min), urmata, după circa 1,5 ore, de demularea materialului compozit rezultat, de debavurare și în final tratare termică, timp de 8 ore în etuvă.