



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01071

(22) Data de depozit: 08/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI  
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE  
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,  
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,  
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,  
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;  
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA  
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• FICAI ANTON, STR. GHEORGHE POLIZU  
NR. 1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• TUDOROIU LIGIAN, STR. LÂNĂRIEI NR. 2,  
BL. B27, SC. D, ET. 1, AP. 6, PITEȘTI, AG, RO

(54) COMPOZIT POLIMERIC NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ  
DE POLIAMIDĂ, POLIETILENĂ ȘI NANOPARTICULE  
DE CARBON FUNCȚIONALIZATE, DESTINAT INDUSTRIEI  
FEROVIARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric pe bază de poliamidă, polietilenă și nanoparticule de carbon funcționalizate, destinat industriei feroviare. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea a 90...99 părți în greutate poliamidă uscată în prealabil la 100°C, timp de 10 h, 1...10 părți polietilenă, 1...3 părți polietilenă grefată cu anhidridă maleică și 0,1...5 părți nanoparticule de carbon

funcționalizate, într-un extruder-granulator cu dublu șnecc, corotație și L/D-25, la turație de 300...350 rot/min și temperatura de 230°C, rezultând un compozit, având o duritate de 95...100°Sh D, o rezistență la rupere de 7,8...12,8 N/mm<sup>2</sup> și o rezistență la șoc de 6...9 KJ/m<sup>2</sup>.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI BREVETE  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. ... a 2017 01071  
Data depozit ... 08-12-2017

21

## **COMPOZIT POLIMERIC NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ, POLIETILENĂ ȘI NANOPARTICULE DE CARBON FUNCȚIONALIZATE DESTINAT INDUSTRIEI FERROVIARE**

### **Descriere**

Invenția se referă la un compozit polimeric nanostructurat pe bază de poliamidă, polietilenă și nanoparticule de carbon funcționalizate destinat industriei feroviare.

Compozitul polimeric nanostructurat se utilizează pentru fabricarea, prin injecție, a garniturilor de crapodină, placă de legătură și alte componente destinate industriei feroviare. Aceste piese vor avea caracteristici de rezistență la uzura sub  $100 \text{ mm}^3$ , rezistență la temperaturi de  $-40 - +240^\circ\text{C}$ , rezistență la șoc de  $5-8 \text{ kJ/m}^2$  și rezistență la aplicații în aer liber, respectiv, temperaturi variind de la  $-40$  la  $+60^\circ\text{C}$ , în condiții de ploaie, zăpadă sau soare.

Vagoanele de cale ferată destinate să transporte sarcini mari și cu posibilitatea de a circula cu viteze mari, atât în aliniament cât și în curbe, sunt echipate cu boghiuri, ce reprezintă acele ansambluri ale vehiculului prin intermediul cărora se realizează interacțiunea dintre vehicul și calea de rulare. Boghiurile suportă greutatea vehiculului și sarcinile utile variabile, conduc vehiculul pe calea elastică, preiau atât forțele longitudinale de tracțiune și de frânare, cât și forțele transversale la mișcarea în aliniament și în curbe. S-a considerat necesară realizarea unui cuplu de frecare avatajos, dar și stabil în timp. În acest context, s-a constatat că la crapodinele sferice cu raza de  $190 \text{ mm}$ , echipate cu placă de uzură metalică, apăreau frecvent fenomene de gripaj, iar cuplul de frecare era dependent de calitatea gresării. Prin utilizarea unor garnituri de crapodină și plăci de legătură din materiale sintetice, între crapodina inferioară și crapodina superioară au fost eliminate posibilitățile de degradare a suprafețelor crapodinelor și variația în timp a cuplului de frecare în funcție de calitatea gresării. Prin utilizarea plăcilor de frecare din material sintetic la echiparea glisierelor a fost posibilă obținerea unui cuplu de frecare cu valori optime atât pentru vagonul gol cât și pentru vagonul încărcat. În prezent, două firme internaționale (TenMat Corporation USA și Faigle-Austria) sunt liderii de piață din acest domeniu. Ambele firme lucrează cu polimer (poliamidă) simplu, nearmat. Materialele plastice, nearmate prezintă rată de uzură mare, care conduce la reparații neplanificate, costisitoare sau la accidente. Poliamida (PA) este un material termoplastic, utilizat pe scară largă în industrie, cu aplicații (de exemplu, fibre, filme, textile și diverse produse de turnare) pentru proprietățile sale mecanice și termice. Cu toate acestea, prezintă și limitări precum: absorbție de umiditate, sensibilitate la șoc, rezistență la impact relativ scăzută și o stabilitate dimensională slabă. Prin urmare, este necesară modificarea PA pentru a

îmbunătăți proprietățile fizico-mecanice și de procesabilitate pentru a obține noi proprietăți favorabile mediului industrial.

*US 2014-0238736 A1*-Thermoplastic Resin Composition with EMI Shielding Properties, descrie o compoziție de rășină termoplastică care poate avea o prelucrare excelentă a ecranării interferenței electromagnetice (EMI - electromagnetic interference) și a procesului de formare prin injecție și include o rășină termoplastică (poliamidă, polietilentereftalat, poliacetali, poliimide, polifenilen oxid, polisulfone, poliolefine, polistiren), fibre de carbon și umplutură formată din nanotuburi de carbon cu suprafața modificată cu nanoparticule metalice și combinații ale acestora. Acest tip de compozit este foarte scump și se utilizează în domenii de vârf, precum electronică și informatică. Materialul nu prezintă rezistență la șoc, deci nu este adecvat domeniului feroviar.

*U.S. Patent 9,365,685 (June 14, 2016)*, "Method of Improving Adhesion of Carbon Fibers with a Polymeric Matrix," Frederic Vautard, Soydan Ozcan and Felix Leonard Paulauskas (UT-Battelle LLC, Oak Ridge, Tenn., USA), descrie compozite polimerice (policarbonați, poliamide, poliesteri, acrilici, nailon, polisulfonați, polivinilalcoolul și poliimide) armate cu fibre de carbon, ce prezintă proprietăți mecanice deosebite și densitate redusă. Cu toate acestea, sunt scumpe și dificil de procesat, realizând astfel o aplicare mică pe piețele de consum. În plus, proprietățile mecanice ale rășinilor mai ieftine nu se potrivesc cu cele ale rășinilor epoxidice de înaltă performanță. Vautard, Ozcan și Paulauskas au funcționalizat fibre de carbon cu agenți de epoxidare sau aminici parțial întăriți. Grupările reactive includ grupările hidroxil (OH), carboxil (COOH) și amino (NH<sub>2</sub>), ce se pot lega covalent cu polimerii enumerați mai sus, dar sunt greu de monitorizat iar rezultatele nu sunt constante.

Autorii brevetului *US 2017-0306126 A1* (Polyamide composition and molded article produced from the composition) prezintă o compoziție poliamidică și produsele injectate din acest material. Compoundul este format dintr-o rășină poliamidică, fibre de carbon în proporție de 7,5 până la 25% în greutate, negru de fum (0,01 până la 0,55% în greutate) și un colorant negru (0,01 până la 1,0% în greutate), aditivii fiind raportați la masa de polimer. Datorită gradului mare de șarjare, valorile fizico-mecanice sunt inferioare valorilor specifice domeniului feroviar, prezentate anterior.

*Problema tehnică* pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unui compozit polimeric nanostructurat pe bază de poliamidă, polietilenă și nanoparticule de carbon funcționalizate, destinat industriei feroviare, obținut pe un extruder-granulator cu dublu șneac și L/D-25 și prelucrat în produse finite prin injecție în matrițe la temperatură și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în domeniul feroviar, precum: rezistență la uzură sub 100 mm<sup>3</sup>, rezistență la temperaturi de -40 - +240°C, rezistență la șoc de 5-8 kJ/m<sup>2</sup> și rezistență la aplicații în aer liber, respectiv, temperaturi variind de la -40 la +60°C, în condiții de ploaie, zăpadă sau soare.

Compozitele sunt compounduri ale căror componente sunt polimeri sau copolimeri în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietati pentru optimizarea caracteristicilor initiale ale polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistentă la abraziune, agenti chimici agresivi temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul de elasticitate, rezistența la șoc, la tracțiune și sfâșiere etc.

Deși în ultimele decenii au fost sintetizați numeroși noi polimeri, unii cu proprietăți remarcabile, producerea lor pe scară industrială este restrânsă, atât datorită costului ridicat al monomerilor cât și dificultăților tehnologice ale proceselor de sinteză. Diversificarea producției de polimeri se face pe baza modificării prin diferite procedee (chimice, fizice sau fizico-chimice) a polimerilor de mare tonaj (poliamida, polietilena de joasă și înaltă densitate, polipropilena, policlorura de vinil, polistirenul). Obținerea de compozite ce au la bază unul sau mai mulți dintre acești polimeri este procedeul principal de obținere de noi materiale plastice cu proprietăți speciale.

Compozitele polimerice pe baza de poliamidă se utilizează, în prezent, pentru obținerea de reperi din domeniul echipamentelor pentru transport. Aceste echipamente sunt utilizate în medii de lucru cu temperaturi variate ( $-40-200^{\circ}\text{C}$ ), supuse șocurilor și sunt dotate cu reperi elastomerice, care datorită mediului se deteriorează, se achiziționează din străinătate și sunt realizate din materiale costisitoare și prin procedee tehnice de lungă durată.

Se cunoaște că, compozitele polimerice sunt materiale obținute în urma compoundării a doi sau mai mulți polimeri cu agenți de ranforsare și agenți de compatibilizare, care îmbunătățesc adeziunea polimerului cu șarjele active și inactive. Proprietățile compozitelor depind de proprietățile polimerilor, ale agenților de ranforsare, de tipul și cantitatea de agent de compatibilizare și de proporția în care acestea se amestecă precum și de condițiile de lucru.

Compozitele realizate în această invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice superioare față de materiile prime ca atare (poliamida și polietilena,) și compoundurile care nu conțin nanoparticule.

Proprietățile nanocompoundurilor diferă de cele ale compoundurilor tradiționale tocmai datorită morfologiei la scară "nano" a acestui tip de material. În spațiul imediat vecin interfeței, configurația catenelor de polimer este diferită de cea a polimerului care nu conține nanoparticule, fapt care se manifestă prin proprietăți diferite ale polimerului nearmat față de polimerul sub forma de material nanocompoundat. Sunt maximizate în acest mod interacțiunile de la interfața polimer/nanoparticule și de aceea proprietățile de utilizare ale acestor materiale sunt cu mult superioare compoundurilor clasice, chiar la concentrație mică de nanoparticulă (în general se utilizează proporții de 1-7 %).

Nanocompozitele polimerice sunt considerate ca fiind o cale de stimulare pentru crearea unui nou tip de material cu proprietăți mult îmbunătățite, care combină avantajele polimerilor cu

proprietățile nanoparticulelor. Materialele de ranforsare, de ordin nano, sunt așadar, elemente componente ale materialelor compozite, care au menirea să îmbunătățească proprietățile mecanice ale acestora. Ele se prezintă sub forme și orientări diferite, în funcție de care se urmăresc aspectele: 1. creșterea caracteristicilor mecanice; 2. îmbunătățirea rezistenței termice; 3. compatibilitatea cu matricea compozitului; 4. adaptare bună la procedeele de prelucrare; 5. să fie ușoare; 6. să aibă un preț redus. În prezentul brevet, s-a utilizat pentru ranforsare nanoparticule de carbon funcționalizate. Nanoparticulele de carbon au proprietăți remarcabile, ce rezultă din orientarea preferențială a cristalelor, paralel cu axa fibrelor, și se referă la rigiditate și rezistență foarte mare în direcție longitudinală, asociate cu un coeficient foarte mic de dilatare liniară în aceeași direcție. Conductibilitatea electrică și termică a compozitului cu fibre de carbon depinde de gradul de grafitizare și de gradul de anizotropie. Nanoparticulele de carbon sunt obținute prin piroliza fibrelor organice.

Nanoparticulele de carbon sunt materiale cu inerție chimică ridicată, ceea ce le face greu compatibile cu multe matrici organice sau anorganice. Una din soluțiile ce se pot aplica pentru a diminua sau elimina acest dezavantaj este aceea de a le supune unei oxidări superficiale, caz în care adeziunea se îmbunătățește prin creșterea polarității suprafeței, sau unui tratament cu un acid, variantă care îmbunătățește efectul de ancorare mecanică datorat creșterii rugozității superficiale.

Oxidarea suprafeței nanoparticulelor de carbon în vederea activării ei reprezintă o metodă adesea întrebuintată pentru îmbunătățirea capacității de umectare și legarea prin interacții chimice cu nanoparticulele a matricilor utilizate în compozite.

Procedeele de obținere a compozitului cuprinde operațiile de caracterizare materii prime, dozare, compoundare pe extruder-granulator, procesare în produse finite prin injecție în matrițe, caracterizare produse finite și ambalare. Noul produs realizat printr-o tehnologie simplă și eficientă propusă în cadrul prezentei invenții de realizare a unui compozit pe bază de poliamidă și polietilenă, agent de compatibilizare și nanoparticule de carbon de ordin nano funcționalizate oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomeri/nanoparticulă. Aceste molecule de ordin nanometric funcționalizate „*punțile moleculare*” între agenții de compoundare dispersați individual și elastomeri sau matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maximizată a materialului compoundat prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizate.

Produsul obținut este sub formă de granule cilindrice cu înălțime și diametru de cca. 2 mm, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico – mecanice și chimice se încadrează în cerințele impuse de domeniul echipamentelor feroviare.

Produsul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Rezistență la temperaturi ridicate (-40 - +240°C);
- Durități de la semi-rigid la rigid;
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;
- Rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;
- Rezistență la șoc (5-8 kJ/m<sup>2</sup>);
- Prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării prezentată de polietilena grefată cu anhidridă maleică și oxidării nanoparticulelor de carbon;
- Rezistență la uzură sub 100 mm<sup>3</sup>.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric nanostructurat pe bază de poliamidă, polietilenă, compatibilizator și nanoparticule de carbon funcționalizate:

**Exemplu:** Metoda de oxidare (funcționalizare) a suprafeței nanoparticulei de carbon s-a realizat utilizând amestecul oxidant K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, astfel: s-au imersat nanoparticulele în amestec oxidant la 60°C, 2h - urmată de spălare și uscare; se prelungește timpul de imersare, prin menținerea la temperatura de 60°C încă 8 ore (în total 10 ore) urmată de menținerea în amestec încă 48 ore la temperatura camerei, spălare, uscare și efectuarea analizei FTIR pentru control. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu șnecc și L/D-25. Se introduc în buncărul de amestecare 0-90 părți în greutate poliamidă uscată în prealabil la 100°C, 1-10 părți polietilenă, 1-3 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și 0,1 până la 5 părți nanoparticule de carbon funcționalizate.

Se pornește amestecarea cu o turație de 300-350 rotații/min. și temperatură de 230°C. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime și 2 mm grosime răcite în curent de aer la temperatura camerei pentru a nu se lipi între ele. Plăcile pentru caracterizare fizico-mecanică se realizează în presă la temperatură de 230°C și presiune de 5 atm., timp de 5 minute și răcire 3 minute.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 95-100<sup>0</sup> Sh D; rezistență la rupere 7,8-12,8 N/mm<sup>2</sup>; densitate 0,98-1,08 g /cm<sup>3</sup>; rezistență la șoc Izod 6-9 KJ/m<sup>2</sup>.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 200°C) se obțin variații mici ale caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu cele în stare normală.

Din granule se procesează produse finite prin injecție în matrițe.

**Revendicări**

1. Compozit polimeric nanostructurat, **caracterizat prin aceea că** reprezintă un amestec de 99...90 părți în greutate poliamidă uscată în prealabil la 100<sup>0</sup>C, timp minim 10 ore, 1...10 părți polietilenă, 1...3 părți de polietilenă grefată cu anhidridă maleică cu rol de compatibilizator și 0,1...5 părți nanoparticule de carbon funcționalizate, realizat într-un extruder-granulator cu dublu șneac, corotație și L/D-25, la turație de 300-350 rotații/min și temperatură de 230°C.
2. Compozit polimeric nanostructurat *conform revendicării 1*, **caracterizat prin aceea că** datorită compatibilizării prezentată de polietilena grefată cu anhidridă maleică și a nanoparticulelor de carbon activate prin oxidare are prelucrabilitate și rezistențe optime pentru reperatele din domeniul feroviar.