



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01071**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURȘALA 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**L. ALEXANDRESCU, M. SONMEZ, M.
GEORGESCU, M. NIȚUICĂ, A. FICAI, R.
TRUȘCĂ, D. GURĂU, L. TUDOROIU,
"POLYAMIDE/
POLYPROPYLENE/GRAPHENE OXIDE
NANOCOMPOSITES WUTH FUNCTIONAL
COMPATIBILIZERS:
MORPHO-STRUCTURAL AND
PHYSICO-MECHANICAL
CHARACTERIZATION", 2nd
INTERNATIONAL CONFERENCE ON
STRUCTURAL INTEGRITY, ICSI,
FUNCHAL, MADEIRA, PORTUGAL, 2017;
US 2014238736 A1**

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



RO 133421 B1

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

3 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 uzură sub 100 mm³, rezistență la temperaturi de -40...+240°C, rezistență la șoc de 5-8 kJ/m² și rezistență la aplicații în aer liber, respectiv la temperaturi de -40 la +60°C, în condiții de ploaie, zăpadă sau soare.

7 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 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 crapodină inferioară și crapodină 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.

31 Documentul **US 20140238736 A1** - Thermoplastic Resin Composition with EM1 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. Compoziția este structurată pe bază de rășină termoplastică care cuprinde 1...8 părți în greutate a materialelor de umplutură raportată 100 părți în greutate care cuprinde rășina termoplastică în proporție de 50...80% și 20...50% fibre de carbon, cu dimensiuni micrometrice. Diferența între acest document și cererea de brevet este că compozitul nu este bipolimeric, nanotuburile de carbon sunt de ordin micro nu nano, caracteristică importantă, datorită proprietăților pe care le conferă compozitului și mai cuprinde șarje de ordin nano, respectiv particule de metal simple sau depuse pe suprafața nanotuburilor de carbon. Materialul este dedicat echipamentelor de protecție cu proprietăți electromagnetice de suprafață. Cele două compoziții sunt total diferite atât ca structură cât și proprietăți. Totodată, 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.

RO 133421 B1

Documentul **US 9365685 "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, polivinilalcool 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 (NH₂), ce se pot lega covalent cu polimerii enumerați mai sus, dar sunt greu de monitorizat iar rezultatele nu sunt constante.

Autorii cererii de brevet **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...25% în greutate, negru de fum 0,01...0,55% și un colorant negru 0,01...1,0%, aditivii fiind raportați la masa de polimer. Datorită gradului mare de șarjare, valorile fizico-mecanice sunt inferioare valorilor specifice domeniului feroviar, prezentate anterior.

L. Alexandrescu, M. Sonmez, M. Georgescu, M. Nituica, A. Ficai, R. Trusca, D. Gurau, L. Tudoroiu, "Polyamide/polypropylene/graphene oxide nanocomposites with functional compatibilizers: Morpho-structural and physico-mechanical characterization", 2nd International Conference on Structural Integrity, ICSI 2017, 4-7 september 2017, Funchal, Madeira, Portugal, descrie un compozit polimeric pe bază de matrice de poliamidă compoundată cu polipropilenă, compatibilizator între cele două materiale polimerice, polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și grafit cu dimensiuni de ordin nano funcționalizat prin oxidare, compozit utilizat în domeniul feroviar cu proprietate de rezistență la șoc. Diferențele între acest brevet și noul compozit polimeric prezentat în această cerere de brevet, sunt următoarele:

1. Cele două documente prezintă amestecuri bipolimerice. Unul din cei doi polimeri, matricea, este comun pentru cele două compoziții, respectiv poliamidă, iar cel de-al doilea, polipropilena-articol și polietilena-brevet, sunt total diferiți ca structură, parametrii și mod de prelucrare și nu în ultimul rând, proprietăți, ceea ce induce la compozite diferite ca structura și proprietăți.

2. Polimerii utilizați în cele două compoziții, poliamidă/polipropilenă și poliamidă/polietilenă sunt incompatibili, fapt pentru care în cererea de brevet s-a utilizat un compatibilizator polietilena grefată cu anhidrida maleică și în articol, polipropilena grefată cu anhidrida maleică, substanțe total diferite ca compoziție și caracteristici.

3. Nanoparticulele utilizate în cele două compozite sunt diferite: nanoparticule de grafit în articol și nanoparticule de carbon cu dimensiuni de maximum 50 nm în cererea de brevet și sunt funcționalizate prin metode diferite.

4. Compozitul realizat în articol este obținut pe un amestecator Brabender cu mai multe trepte în care se diferențiază temperatura și rotațiile de amestecare, materialul obținut este sub formă aglomerată, neuniformă și se transformă în produse prin presare. Producerea acestuia este discontinuă. Compozitul prezentat în cererea de brevet a fost realizat pe un extruder-granulator cu dublu șnec, corotație și L/D-25, la o turație de 300...350 rot/min și temperatură de 230°C, se obține continuu și produsul final este sub formă de granule care se injectează pentru obținerea produsului finit.

RO 133421 B1

1 5. Caracteristicile fizico-mecanice pentru compozitul prezentat în articol sunt
următoarele: duritate 80...84°Sh D; rezistență la rupere 47,3..58,7 N/mm²; densitate
3 1,13...1,17 g/cm³; rezistență la șoc Izod 5,28...7,43 KJ/m². Caracteristicile fizico-mecanice
pentru compozitul prezentat în cererea de brevet sunt următoarele: duritate 95...100°Sh D;
5 rezistență la rupere 7,8...12,8 N/mm²; densitate 0,98...1,08 g/cm³; rezistență la șoc Izod
6...9 KJ/m².

7 6. Se observă că autorii articolului, în mare parte sunt aceeași cu cei ai cererii de
brevet. În primul rând s-a obținut compozitul descris în articol, apoi s-a încercat obținerea
9 unor caracteristici îmbunătățite, în principal, rezistența la șoc și curgerea, parametru impor-
tant pentru acest material care se prelucrează prin injecție. Cele două compozite sunt total
11 diferite ca structură și proprietăți.

13 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compozit poli-
meric nanostructurat care să aibă rezistență superioară la șoc, la temperaturi și la aplicații
în aer liber.

15 Compozitul polimeric nanostructurat înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că
constă dintr-un amestec de 90...99 părți poliamidă uscată în prealabil la 100°C, timp de 10 h,
17 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 șnec, corotație
19 și L/D-25, la turație de 300...350 rot/min și temperatura de 230°C, părțile fiind exprimate în
greutate.

21 Compozitele sunt compounduri ale căror componente sunt polimeri sau copolimeri
în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietăți pentru optimizarea caracte-
23 risticilor inițiale ale polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de
compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistență la abraziune,
25 agenți chimici agresivi, temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul
de elasticitate, rezistența la șoc, la tracțiune și sfâșiere etc.

27 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
29 al monomerilor cât și dificultăților tehnologice ale proceselor de sinteză. Diversificarea pro-
ducției de polimeri se face pe baza modificării prin diferite procedee (chimice, fizice sau
31 fizico-chimice) a polimerilor de mare tonaj (poliamidă, polietilenă de joasă și înaltă densitate,
polipropilenă, policlorura de vinil, polistirenul). Obținerea de compozite ce au la bază unul
33 sau mai mulți dintre acești polimeri este procedeul principal de obținere de noi materiale
plastice cu proprietăți speciale.

35 Compozitele polimerice pe bază de poliamidă se utilizează, în prezent, pentru obține-
rea de repere din domeniul echipamentelor pentru transport. Aceste echipamente sunt utili-
37 zate în medii de lucru cu temperaturi variate (-40...200°C), supuse șocurilor și sunt dotate
cu repere elastomerice, care datorită mediului se deteriorează, se achiziționează din
39 străinătate și sunt realizate din materiale costisitoare și prin procedee tehnice de lungă
durată.

41 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 îmbu-
43 nătățesc adeziunea polimerului cu șarjele active și inactive. Proprietățile compozitelor depind
de proprietățile polimerilor, ale agenților de ranforsare, de tipul și cantitatea de agent de com-
45 patibilizare și de proporția în care acestea se amestecă precum și de condițiile de lucru.

47 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.

RO 133421 B1

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 formă 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-au 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.

Compozitul polimeric nanostructurat pe bază de poliamidă, polietilenă, polietilenă grefată cu anhidridă maleică și nanoparticule de carbon funcționalizate constă dintr-un amestec de 90...99 părți 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 șneac, corotație și L/D-25, la turație de 300...350 rot/min și temperatura de 230°C, părțile fiind exprimate în greutate.

Compozitul polimeric a fost 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 mm³, rezistență la temperaturi de -40...+240°C, rezistență la șoc de 5...8 kJ/m² și rezistență la aplicații în aer liber, respectiv, temperaturi variind de la -40...+60°C, în condiții de ploaie, zăpadă sau soare.

Procedeul 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

RO 133421 B1

1 de poliamidă și polietilenă, agentul de compatibilizare și nanoparticule de carbon de ordin
2 nano funcționalizate oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii
3 moleculare la nivelul interfeței elastomeri/nanoparticulă. Aceste molecule de ordin nanometric
4 funcționalizează "punțile moleculare" între agenții de compoundare dispersați individual și
5 elastomeri sau matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maxi-
6 mizată a materialului compoundat prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizate.

7 Produsul obținut este sub formă de granule cilindrice cu înălțime și diametru de circa
8 2 mm, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico-
9 mecanice și chimice se încadrează în cerințele impuse de domeniul echipamentelor
10 feroviare.

11 Produsul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- 12 - rezistență la temperaturi ridicate (-40...+240°C);
- 13 - durități de la semi-rigid la rigid;
- 14 - rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;
- 15 - rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;
- 16 - rezistență la șoc (5-8 kJ/m²);
- 17 - prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării
18 prezentată de polietilena grefată cu anhidridă maleică și oxidării nanoparticulelor de carbon;
- 19 - rezistență la uzură sub 100 mm³.

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

Exemplu

22 Metoda de oxidare (funcționalizare) a suprafeței nanoparticulei de carbon s-a realizat
23 utilizând amestecul oxidant K₂Cr₂O₇/H₂SO₄, astfel: s-au imersat nanoparticulele în amestec
24 oxidant la 60°C, timp de 2 h - urmată de spălare și uscare; se prelungește timpul de imer-
25 sare, prin menținerea la temperatura de 60°C încă 8 h (în total 10 h) urmată de menținerea
26 în amestec încă 48 h la temperatura camerei, spălare, uscare și efectuarea analizei FTIR
27 pentru control. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-
28 granulator cu dublu șneac și L/D-25. Se introduc în buncărul de amestecare 0...90 părți în
29 greutate poliamidă uscată în prealabil la 100°C, 1...10 părți polietilenă, 1...3 părți de polipro-
30 pilenă grefată cu anhidridă maleică și 0,1 până la 5 părți nanoparticule de carbon funcțio-
31 nalizate.

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

37 Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 95...100°ShD; rezistență
38 la rupere 7,8...12,8 N/mm²; densitate 0,98-1,08 g/cm³; rezistență la șoc Izod 6...9 KJ/m².

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

41 Din granule se procesează produse finite prin injecție în matrice.

RO 133421 B1

Revendicări

1. Compozit polimeric nanostructurat pe bază de poliamidă, polietilenă, polietilenă grefată cu anhidridă maleică și nanoparticule de carbon funcționalizate, **caracterizat prin aceea că**, constă dintr-un amestec de 90...99 părți 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 șneac, corotație și L/D-25, la turație de 300...350 rot/min și temperatura de 230°C, părțile fiind exprimate în greutate. 1 3 5 7 9
2. Compozit polimeric nanostructurat conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are o duritate 95...100° Sh D, o rezistență la rupere 7,8...12,8 N/mm², o densitate de 0,98...1,08 g/cm³ și o rezistență la șoc de 6...9 KJ/m². 11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 375/2021