



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00741**

(22) Data de depozit: **28/09/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

(71) Solicitant:  
• **RONERA RUBBER S.A., STR.SERELOR  
NR.3, BASCOV, PITEȘTI, AG, RO**

(72) Inventatori:  
• **TUDOROIU LIGIAN, STR.LÂNĂRIEI NR.2,  
BL.B27, SC.D, ET.1, AP.6, PITEȘTI, AG,  
RO;**

• **DUMITRU RADU, STR. FLOREA NR.13,  
BASCOV, AG, RO;**  
• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,  
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,  
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ  
DE POLIAMIDĂ, POLISTIREN ȘI NANOPARTICULE  
DE GRAFIT OXIDAT, DESTINAT INDUSTRIEI FERROVIARE**

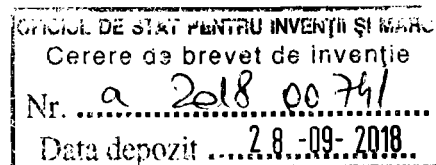
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric nanostructurat, utilizat pentru fabricarea prin injecție a unor componente pentru industria feroviară. Compozitul conform invenției este un amestec, în părți în greutate, din 99...90 părți poliamidă uscată în prealabil la 100°C, 1...10 părți polistiren, 1...3 părți polistiren grefat cu anhidridă maleică, având rol de compatibilizator, 0,1...0,5

părți sulfid de molibden și 0,1...5 părți nanoparticule de grafit oxidate, având o duritate de 75...77° Sh D, o rezistență la rupere de 41,5...55, 5 N/mmp și o rezistență la șoc de 8...12 KJ/mp.

Revendicări: 2





## **COMPOZIT POLIMERIC NANOSTRUCTURAT PE BAZA DE POLIAMIDA, POLISTIREN SI NANOPARTICULE DE GRAFIT OXIDAT DESTINAT INDUSTRIEI FERROVIARE**

### **Descriere**

Invenția se refera la un compozit polimeric nanostructurat pe baza de poliamida, polistiren și nanoparticule de grafit oxidat destinat industriei feroviare.

Compozitul polimeric nanostructurat se utilizeaza pentru fabricarea, prin injecție, a garniturilor de crapodina, placa de legatura și alte componente destinate industriei feroviare. Aceste piese vor avea caracteristici de rezistența la uzura sub 100 mm<sup>3</sup>, rezistența la temperaturi de -40 - +240°C, rezistența la șoc de 5-8 kJ/m<sup>2</sup> și rezistența la aplicații in aer liber, respectiv, temperaturi variind de la -40 la +60 °C, in condiții de ploaie, zapada sau soare.

Vagoanele de cale ferata destinate sa transporte sarcini mari și cu posibilitatea de a circula cu viteze mari, atat in aliniament cat și in curbe, sunt echipate cu boghiuri, ce reprezinta acele ansambluri ale vehiculului prin intermediul carora se realizeaza interacțiunea dintre vehicul și calea de rulare. Boghiurile suporta greutatea vehiculului și sarcinile utile variabile, conduc vehiculul pe calea elastica, preiau atat forțele longitudinale de tracțiune și de franare, cat și forțele transversale la mișcarea in aliniament și in curbe. S-a considerat necesara realizarea unui cuplu de frecare avatajos, dar și stabil in timp. In acest context, s-a constatat ca la crapodinele sferice cu raza de 190 mm, echipate cu placa de uzura metalica, apareau frecvent fenomene de gripaj, iar cuplul de frecare era dependent de calitatea gresarii. Prin utilizarea unor garnituri de crapodina și placi de legatura din materiale sintetice, intre crapodina inferioara și crapodina superioara au fost eliminate posibilitațile de degradare a suprafețelor crapodinelor și variația in timp a cuplului de frecare in funcție de calitatea gresarii. Prin utilizarea placilor de frecare din material sintetic la echiparea glisierelor a fost posibila obținerea unui cuplu de frecare cu valori optime atat pentru vagonul gol cat și pentru vagonul incarcat. In prezent, doua firme internaționale (TenMat Corporation USA si Faigle-Austria) sunt liderii de piața din acest domeniu. Ambele firme lucreaza cu polimer (poliamida) simplu, nearmat. Materialele plastice, nearmate prezinta rata de uzura mare, care conduce la reparatii neplanificate, costisitoare sau la accidente. Poliamida (PA) este un material termoplastic, utilizat pe scara larga in industrie, cu aplicatii (de exemplu, fibre, filme, textile si diverse produse de turnare) pentru proprietățile sale mecanice si termice. Cu toate acestea, prezinta și limitari precum: absorbtie de umiditate, sensibilitate la șoc, rezistența la impact relativ scazuta si o stabilitate dimensionala slaba. Prin urmare, este necesara modificarea PA pentru a

imbunatati proprietatile fizico-mecanice și de procesabilitate pentru a obține noi proprietati favorabile mediului industrial.

In decembrie s-a depus la OSIM o cerere de brevet inregistrata cu nr. *A/0107/08.12.2017*, cu urmatorul titlu: «**COMPOZIT POLIMERIC NANOSTRUCTURAT PE BAZA DE POLIAMIDA, POLIETILENA ȘI NANOPARTICULE DE CARBON FUNCȚIONALIZATE DESTINAT INDUSTRIEI FEROVIARE**», de catre INCDTP-ICPI, pe baza rezultatelor cercetarii din proiectul PTE 18/2016. Materialul compozit prezentat in cererea de brevet desi prezinta caracteristici specific domeniului feroviar, s-a incercat realizarea unui material cu proprietati tehnologice mai bune, respective, rezistenta la rupere, rezistenta la soc si curgere mai buna la injectie. In acest sens, in prezenta cerere de brevet, s-a inlocuit cel de-al doilea polimer, polietilena cu polistirenul si nanoparticulele de carbon cu nanogرافit.

*US9359481B2 - Thermoplastic foams and method of forming them using nano-graphite*, descrie realizarea produse izolante spumoase rigide formate dintr-un polimer, un agent de suflare si un nanogرافit. Nanogرافitul are o dimensiune in cel putin o dimensiune mai mica de aproximativ 100 nm si, in exemple de realizare, poate fi un nanogرافit expandat intercalat. In plus, nanogرافitul poate include o multitudine de nanopachete avand o grosime cuprinsa intre aproximativ 10 si aproximativ 100 nanometri. Nanogرافitul actioneaza ca aditiv de proces pentru imbunatatirea proprietatilor fizice ale produsului spumos, cum ar fi izolatia termica si rezistenta la compresiune. In plus, nanogرافitul din spuma controleaza morfologia celulara si actioneaza ca agent de nucleu in procesul de spumare. Mai mult, nano-grafitul prezinta efecte complexe globale asupra proprietatilor spumei, incluzand o valoare de izolare imbunatatita (valoarea R crescuta) pentru o grosime si densitate data si o stabilitate imbunatatita a razelor ultraviolete (UV). Avan in vedere ca materialul este expandat, nu prezinta rezistența la șoc, deci nu este adecvat domeniului feroviar.

*Pan si colab. (J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 38, 1626 (2000))* descrie un nou procedeu de realizare a nanocompozitelor de nylon 6/ grafit prin polimerizare intercalata. Au fost utilizate straturi de grafit exfoliate, foile de grafit avand o grosime de aproximativ 10 nm si o distantare intre straturi de aproximativ 30 nm in medie. S-a folosit grafit in proportie de 1,5-2 %. S-a observat o scadere a temperaturii de cristalizare proportional cu cresterea continutului de grafit ceea ce conduce la o scadere brusca a rezistentei la impact si aparitie de fisuri in material. In primul rand in aceasta lucrare se utilizeaza un singur polimer, poliamida, si datorita scaderii rezistenti la impact acest compozit nu poate fi utilizat in domeniul feroviar.

Autorii brevetului *EP 2 550 332 B1- 16.05.2018* (Polymer compositions comprising semi-aromatic polyamides and graphene materials) prezinta compozitii care cuprind poliamide semiaromatice si grafit avand proprietati utile imbunatatite. Polamidele semi-aromatice sunt polimeri

având proprietăți mecanice, fizice și chimice excelente, care le fac utile pentru o varietate de aplicații. Poliaramidele de înaltă performanță comercializate sub denumirea comercială IXEF® de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. sunt de asemenea propuse pentru fabricarea produselor pentru îngrijirea sănătății, cum ar fi dispozitivele medicale. Aceste poliamide semiaromatice sunt polimeri cu rigiditate ridicată, care prezintă un modul și o rezistență ridicată, dar prezintă un comportament nesatisfăcător de cristalizare, care în multe cazuri necesită matrite încălzite cu ulei pentru a obține un ciclu satisfăcător în procesarea termoplastică. Problema comportamentului nesatisfăcător de cristalizare a fost parțial rezolvată prin includerea unor cantități semnificative de agenți de nucleere, cum ar fi de ex. Talc, dar prelucrabilitatea, nu este pe deplin satisfăcătoare.

*Problema tehnică* pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unui compozit polimeric nanostructurat pe baza de poliamida, polistiren și nanoparticule de grafit oxidat, destinat industriei feroviare, obținut pe un extruder-granulator cu dublu șnec și L/D-25 și prelucrat în produse finite prin injecție în matrice la temperatura și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în domeniul feroviar, precum: rezistența la uzură sub  $100 \text{ mm}^3$ , rezistența la temperaturi de  $-40 - +240^\circ\text{C}$ , rezistența la șoc de  $5-8 \text{ kJ/m}^2$  și rezistența la aplicații în aer liber, respectiv, temperaturi variind de la  $-40$  la  $+60^\circ\text{C}$ , în condiții de ploaie, zăpadă sau soare.

Compozitele sunt compounduri ale caror componente sunt polimeri sau copolimeri în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietăți pentru optimizarea caracteristicilor inițiale ale polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistența la abraziune, agenți chimici agresivi temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul de elasticitate, rezistența la șoc, la tracțiune și sfașiere 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 poliamida se utilizează, în prezent, pentru obținerea de repere 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 repere 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 ca, 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 amesteca precum și de condițiile de lucru.

Compozitele realizate în această invenție prezintă importanța 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 înarmat față de polimerul sub formă de material nanocompoundat. Sunt maximizate în acest mod interacțiile 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 nanoparticula (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 grafit funcționalizate.

Nanoparticulele de grafit în formă pură este cel mai subțire, cel mai rigid și mai puternic material cunoscut până acum. Este, de asemenea, un bun conductor, atât pentru energie electrică cât și termică. În plus, grafitul are o suprafață specifică foarte mare, care crește cu micșorarea dimensiunii particulei și permite crearea de legături fizice sau chimice puternice. Aceste proprietăți remarcabile fac ca grafitul să fie utilizat ca material de ranforsare funcțională a polimerilor și realizare de compozite polimerice pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice, electrice și termice ale diferitelor materiale plastice. Grafitul este un material inert din punct de vedere chimic ceea ce conduce la modificarea suprafeței particulelor pentru o bună reactivitate prin legarea de lanțurile polimerice în momentul dispersării acestuia.

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

Procedeele de obținere a compozitului cuprind 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 baza de poliamida și polistiren, agent de compatibilizare și particule de grafit de ordin nano funcționalizate oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomeri/nanoparticula. Aceste molecule de grafit de ordin nanometric funcționalizate formează „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:

- Rezistența la temperaturi ridicate (-40 - +240°C);
- Durități de la semi-rigid la rigid;
- Rezistența la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;
- Rezistența la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;
- Rezistența la șoc (8-12 kJ/m<sup>2</sup>);
- Rezistența la rupere 45 -54 N /mm<sup>2</sup>
- Prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării prezentate de polistirenul grefat cu anhidrida maleică și oxidării nanoparticulelor de grafit;
- Rezistența la uzură sub 100 mm<sup>3</sup>.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric nanostructurat pe baza de poliamida, polietilena, compatibilizator și nanoparticule de carbon funcționalizate:

**Exemplu:** Metoda de oxidare (funcționalizare) a suprafeței nanoparticulei de grafit s-a realizat utilizând amestecul oxidant K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat astfel: amestecul este încălzit la 80°C timp de 30 min., apoi lăsat să se răcească la temperatura camerei și este diluat cu o cantitate mare de apă. Grafit preoxidat este adăugat peste 460mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat și amestecat într-un pahar Berzelius aflat în baie de gheață (t<5°C). Peste acest amestec se adaugă treptat și încet 60 g de KMnO<sub>4</sub>. După câteva minute paharul Berzelius (în care s-a format o soluție de culoare verde închis) s-a scos din

baia de gheata si a fost așezat pe o plita cu agitare magnetica la temperatura de 35°C in interiorul paharului timp de 2 ore. Dupa incalzire peste amestec se toarna 920 mL H<sub>2</sub>O distilata paharul, iar peste 15 minute reactia este oprita prin adaugarea unei cantitati mari de H<sub>2</sub>O distilata (2,8 L) si H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentratie 30% (50mL). Amestecul obtinut este decantat, filtrat la vid, si spalat cu HCl 5% si apa distilata pana la obtinerea unui pH-neutru. Pulberea obtinuta a fost uscata in aer la temperatura de 60°C timp de 24 h si efectuarea analizei FTIR pentru control. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu șnec și L/D-25. Se introduc in buncarul de amestecare 0-90 părți in greutate poliamida uscata in prealabil la 100°C, 1-10 părți polistiren, 1-3 părți de polistiren grefat cu anhidrida maleica, 0-0,5 sulfid de molibden și 0,1 pana la 5 părți nanoparticule de grafit oxidate.

Se pornește amestecarea cu o turație de 300-350 rotații/min. și temperatura de 245°C. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime și 2 mm grosime racite in curent de aer la temperatura camerei pentru a nu se lipi între ele. Placile pentru caracterizare fizico-mecanica se realizeaza in presa la temperatura de 245°C și presiune de 5 atm., timp de 5 minute și racire 3 minute.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt urmatoarele: duritate 75-77<sup>0</sup> Sh D; rezistența la rupere 41,5-55,5 N/mm<sup>2</sup>; densitate 1,14-1,15 g/cm<sup>3</sup>; rezistența la șoc Izod 8-12 KJ/m<sup>2</sup>.

Dupa imbatranire accelerata (7 zile la 200°C) se obțin variații mici ale caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu cele in stare normala.

Din granule se proceseaza produse finite prin injecție in matrițe.

### Revendicari

1. Compozit polimeric nanostructurat, **caracterizat prin aceea ca** reprezinta un amestec de 99..90 pați in greutate poliamida uscata in prealabil la 100<sup>0</sup>C, timp minim 10 ore, 1...10 pați polistiren, 1...3 pați de polistiren grefat cu anhidrida maleica cu rol de compatibilizator, 0,1...0,5 pați sulfit de molibden și 0,1...5 pați nanoparticule de grafit oxidate, realizat intr-un extruder-granulator cu dublu șnec, corotație și L/D-25, la turație de 300-350 rotații/min și temperatura de 245°C.
2. Compozit polimeric nanostructurat *conform revendicarii 1*, **caracterizat prin aceea ca** datorita compatibilizarii prezentata de polistiren grefat cu anhidrida maleica și a nanoparticulelor de grafit activate prin oxidare are prelucrabilitate și rezistențe optime pentru reperatele din domeniul feroviar.