



(51) МПК  
*C08J 3/00* (2006.01)  
*C08J 3/20* (2006.01)  
*C08J 5/00* (2006.01)  
*C08J 5/04* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)  
*C08L 101/00* (2006.01)  
*C08L 77/00* (2006.01)  
*C08L 23/04* (2006.01)  
*C08L 69/00* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*B82Y 30/00 (2019.08); C08L 101/00 (2019.08); C08J 3/00 (2019.08); C08K 3/04 (2019.08)*

(21)(22) Заявка: 2019111174, 12.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.04.2019Дата регистрации:  
09.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.04.2019

(45) Опубликовано: 09.12.2019 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

630055, г. Новосибирск, а/я 39, ООО МНЦТЭ,  
Марьясовой Ольге Николаевне

(72) Автор(ы):

Предтеченский Михаил Рудольфович (RU),  
Сайк Владимир Оскарович (RU),  
Безродный Александр Евгеньевич (RU),  
Смирнов Сергей Николаевич (RU),  
Галков Михаил Сергеевич (RU),  
Верховод Тимофей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

МСД Текнолоджис С.а.р.л. (LU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: **Synergistic effects of carbon  
nanotubes on the mechanical properties of basalt  
and carbon fiber-reinforced polyamide 6 hybrid  
composites. Jozsef Szakacs and Laszlo Meszaros.  
Journal of thermoplastic composite materials  
2018, vol. 3. RU 2654948 C2, 23.05.2018. RU  
2490204 C1, 20.08.2013. RU 2011130445 A,  
27.01.2013. RU 2468918 C1, 10.12.2012. US** (см.  
прод.)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА  
ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРА, МОДИФИКАТОР ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРА ДЛЯ  
ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА (ВАРИАНТЫ)**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологиям получения модификатора для приготовления композиционных материалов на основе термопластичных полимеров, содержащих в своем составе углеродные, стеклянные или базальтовые волокна и углеродные нанотрубки (варианты), а также к способам получения его, и к получению композиционного материала, содержащего полученный модификатор. По одному варианту модификатор получают путем смешения термопластичного полимера (7-15 масс. %) с растворителем (70-94 масс. %) и солями щелочных металлов (3-15 масс. %) до полного растворения полимера. Далее в смесь добавляют

нанотрубки в количестве до 5 масс. %. В полученную дисперсию при перемешивании вводят коагулянт. Дисперсию фильтруют, осадок промывают и сушат. По другим вариантам готовят модификатор для композиционного материала на основе полиамида. Нанотрубки смешивают с капролактамом. Дисперсию нагревают, возможно обрабатывают ультразвуком, добавляют катализатор полимеризации капролактама, возможно активатор полимеризации, нагревают и высушивают. Для получения композиционного материала термопластичный материал смешивают с волокнами и модификатором,

содержащим углеродные нанотрубки в количестве от 5 до 33 масс. %. Изобретение решает задачу создания композиционного материала

повышенной прочности. 6 н. и 38 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

(56) (продолжение):  
6426134 В1, 30.07.2002.

RU 2708583 C1

RU 2708583 C1



(51) Int. Cl.  
*C08J 3/00* (2006.01)  
*C08J 3/20* (2006.01)  
*C08J 5/00* (2006.01)  
*C08J 5/04* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)  
*C08L 101/00* (2006.01)  
*C08L 77/00* (2006.01)  
*C08L 23/04* (2006.01)  
*C08L 69/00* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B82Y 30/00 (2019.08); C08L 101/00 (2019.08); C08J 3/00 (2019.08); C08K 3/04 (2019.08)*(21)(22) Application: **2019111174, 12.04.2019**(24) Effective date for property rights:  
**12.04.2019**Registration date:  
**09.12.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **12.04.2019**(45) Date of publication: **09.12.2019** Bull. № 34

Mail address:

**630055, g. Novosibirsk, a/ya 39, OOO MNTSTE,  
Maryasovoj Olge Nikolaevne**

(72) Inventor(s):

**Predtechenskij Mikhail Rudolfovich (RU),  
Sajk Vladimir Oskarovich (RU),  
Bezrodney Aleksandr Evgenevich (RU),  
Smirnov Sergej Nikolaevich (RU),  
Galkov Mikhail Sergeevich (RU),  
Verkhovod Timofej Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**MCD Technologies S.a.r.l. (LU)****(54) METHOD OF PRODUCING HIGH-STRENGTH COMPOSITE MATERIAL BASED ON A THERMOPLASTIC POLYMER, A MODIFIER FOR PREPARING A COMPOSITE MATERIAL AND A METHOD OF PRODUCING A MODIFIER FOR PREPARING COMPOSITE MATERIAL (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to production of a modifier for preparing composite materials based on thermoplastic polymers containing carbon, glass or basalt fibers and carbon nanotubes (versions), as well as to methods of obtaining it, and to obtain a composite material containing the obtained modifier. In one version, the modifier is obtained by mixing thermoplastic polymer (7–15 wt%) with solvent (70–94 wt%) and alkali metal salts (3–15 wt%) until complete dissolution of the polymer. Further, nanotubes are added into the mixture in amount of up to 5 wt%. Coagulant is added to the produced dispersion while stirring.

Dispersion is filtered, the precipitate is washed and dried. According to other versions, a modifier for a polyamide-based composite is prepared. Nanotubes are mixed with caprolactam. Dispersion is heated, possibly treated with ultrasound, a caprolactam polymerization catalyst, a polymerization activator, heating and drying are added. To produce composite material thermoplastic material is mixed with fibers and modifier containing carbon nanotubes in amount of 5 to 33 wt%.

EFFECT: invention solves problem of creation of high-strength composite material.

44 cl, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к технологиям получения композиционных материалов на основе термопластичных полимеров, содержащих в своем составе углеродные, стеклянные или базальтовые волокна (далее «волокна») и углеродные нанотрубки (далее «УНТ»). Изобретение может использоваться в различных отраслях, где требуется

5 повышенная прочность композиционного материала при снижении веса изделия, в том числе аэрокосмической, авиационной, автомобильной промышленности, в машиностроении, медицине, при изготовлении спортивных изделий, а также в тех применениях, где композитный материал должен быть электропроводящим.

Для улучшения физико-механических свойств термопластичных полимеров

10 используют различные наполнители и добавки, в том числе, добавки на основе углерода. Известны способы получения композиционного материала из термопластичных полимеров с добавлением углеродных волокон. [Заявка США №US 9249295 B2, МПК: C08L 63/04, C08J 5/06]. Однако, композиционные материалы на основе термопластичных полимеров, содержащие только углеродное волокно, обладают рядом недостатков.

15 Одним из существенных недостатков таких композитов является низкая адгезия между углеродными волокнами и полимерной матрицей. Это снижает величину максимально достижимой прочности композиционного материала на основе термопластичного полимера, что ограничивает возможность его применения.

Также особого внимания заслуживают композиционные материалы на основе

20 термопластичных полимеров, содержащие в качестве упрочняющей добавки УНТ, поскольку, благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, УНТ считаются одним из наиболее перспективных наполнителей для улучшения прочностных характеристик термопластичных полимеров. Кроме того, добавка УНТ позволяет придать композитным материалам свойство электропроводности.

Известен способ получения композиционного материала на основе термопластичного

25 полимера, в основе которого лежит химическое взаимодействие полимера и модифицированных углеродных нанотрубок, где количество углеродных нанотрубок в составе композиционного материала составляет 0,1-5 масс. %, а полимер получают непосредственно в реакторе синтеза из мономера в результате реакции полимеризации

30 [Патент США №6426134, МПК C08J 3/20]. Недостатком данного способа является сложная технология изготовления композиционного материала, обусловленная необходимостью модифицирования углеродных нанотрубок и проведения реакции полимеризации в реакторе, не позволяющая использовать стандартное оборудование, предназначенное для работы с термопластичными материалами.

Известен способ получения композиционного материала, включающий смешивание

35 гранул полиамида-6 (далее ПА-6) с углеродными нанотрубками и углеродными или базальтовыми волокнами, которое производят с использованием двухшнекового экструдера, а готовые образцы композиционного материала получают при помощи литья под давлением [Synergistic effects of carbon nanotubes on the mechanical properties of

40 basalt and carbon fiber-reinforced polyamide 6 hybrid composites. Jozsef Szakacs and Laszlo Meszaros. Journal of thermoplastic composite materials 2018, vol. 3]. Этот способ принят за прототип изобретения. Одним из недостатков прототипа является невозможность достижения максимального упрочнения композиционного материала, так как прочность композиционных материалов зависит от того, насколько хорошо распределены УНТ

45 в матрице, однако УНТ имеют высокую тенденцию к агрегации, что не позволяет получить дисперсию нанотрубок хорошего качества. Интенсивное перемешивание для уменьшения агрегации в этом случае неприменимо, поскольку известно, что применение экструдеров с интенсивным перемешиванием приводит к повреждению углеродного

волокна и, как следствие, к снижению прочности композиционного материала.

Предлагаемое изобретение решает задачу создания способа получения композиционного материала повышенной прочности, что достигается за счет введения в материал предварительно произведенного качественного концентрата углеродных нанотрубок в полимере (модификатора). Синергетический эффект, оказываемый за счет введения в композиционный материал волокон и модификатора, содержащего УНТ, позволяет получить высокопрочный композиционный материал, который также является электропроводящим.

Поставленная задача решается тем, что предлагается способ получения высокопрочного композиционного материала на основе термопластичного полимера (полиамида или поликарбоната), включающий смешивание полимера с волокнами и УНТ. УНТ вводят в полимер в составе модификатора, содержащего полимер и УНТ. Концентрация УНТ в модификаторе составляет от 5 до 33 масс. %. Концентрация волокон композиционном материале составляет не более 70 масс. %. Волокна могут быть углеродные, базальтовые или стеклянные. Смешивание полимера с волокнами и модификатором, содержащим УНТ, производят на экструдере. Преимущественно используют одностенные УНТ (далее «ОУНТ»). Для приготовления модификатора используют ОУНТ, выпускаемые под торговой маркой Tuball. Основные свойства ОУНТ Tuball: содержание углерода - более 85 масс. %, ОУНТ - более 75 масс. %, длина - более 5 мкм, внешний средний диаметр УНТ -  $1,6 \pm 0,5$  нм, отношение интенсивностей G и D-моды при возбуждении на длине волны 532 нм - более 100, содержание металлических примесей - менее 15 масс. %, удельная площадь поверхности - более  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Поставленная задача решается также тем, что предлагается модификатор для получения композиционного материала на основе термопластичного полимера, содержащий термопластичный полимер и углеродные нанотрубки, причем, содержание нанотрубок в модификаторе составляет от 5 до 33 масс. %.

Содержащиеся в модификаторе углеродные нанотрубки преимущественно одностенные, по меньшей мере один термопластичный полимер выбран из ряда: полиамид или поликарбонат.

Модификатор для приготовления высокопрочного композиционного материала на основе полиамида может быть получен несколькими различными способами.

Вариант 1. Растворный способ получения модификатора на основе термопластичного полимера заключается в смешивании термопластичного полимера и солей металлов или кислот, позволяющих уменьшать водородные связи полимера в полярном растворителе. Обычно концентрация полимера составляет 3-15 масс. % по отношению к суммарной массе, и концентрация солей/кислот 3-15 масс. %. Смешивание производят до полного растворения полимера, куда добавляют УНТ в количестве до 5 масс. % включительно, в дисперсию при перемешивании вводят коагулянт и фильтруют, а отфильтрованный осадок промывают и сушат. Термопластичным полимером является полиамид. Полярным растворителем может быть спирт, N-метилпиrolлидон, или диметилацетамид.

Концентрация растворителя составляет 70-94%. Последние два растворителя являются наиболее эффективными. Среди солей, хлорид лития или хлорид кальция дают лучшие результаты. Коагулянтом может быть вода или чистый этиловый спирт. Для получения хорошей дисперсии УНТ могут быть использованы: высокоскоростной механический диспергатор, ультразвуковой диспергатор, микрофлюидный процессор, высокооборотный смеситель или трехвалковая мельница. Фильтрация может быть

осуществлена на мембранном фильтре с размером пор 5-100 микрон. Остатки воды в фильтрате удаляют вакуумированием после измельчения и прогревом в сушильном шкафу и/или на ротационном испарителе.

Такой же способ получения модификатора может быть применен практически без изменений для других полиамидов, таких как, например, полуароматические полифталамид (PPA) и MXD-6.

Вариант 2. Модификатор для приготовления высокопрочного композиционного материала на основе полиамида-6 (ПА-6) можно также получить способом анионной полимеризации. Данный способ заключается в том, что УНТ смешивают с расплавленным капролактамом, полученную дисперсию нагревают и обрабатывают ультразвуковым диспергатором, микрофлюидным процессором, или высокооборотным смесителем для повышения качества дисперсии. Нагревание дисперсии производят при перемешивании и температуре 80-120°C в условиях отсутствия влаги, которые могут быть достигнуты непрерывным продуванием сухим азотом или любым иным сухим инертным газом. Концентрация УНТ в дисперсии при данном способе составляет до 1 масс. % включительно. В дисперсию добавляют катализатор, которым могут служить щелочные металлы, гидриды щелочных металлов, их оксиды или гидроксиды, или их соединения с капролактамом. Концентрация катализатора в рабочей смеси полимерной цепи составляет от 0,1 до 10 масс. % включительно. Полимеризация инициируется повышением температуры и активатором, концентрацией которого в рабочей смеси можно контролировать длину полимерной цепи; концентрация может варьироваться в диапазоне от 0,1 до 10 масс. % включительно, более предпочтительно от 0,1 до 1 масс. % включительно. В качестве активатора могут быть использованы изоционаты или диизоционаты или их термически активируемые аналоги. Полимеризация обычно производится при температуре в диапазоне от 120°C до 180°C в течение времени, не превышающего тридцати минут.

Вариант 3. Модификатор для приготовления высокопрочного композиционного материала на основе ПА-6 можно также получить способом гидролитической полимеризации. В данном способе получения модификатора, катализатором полимеризации капролактама является вода, что требует гораздо более высокой температуры и соответственно большего давления. В этом варианте капролактамы смешивают с УНТ. Концентрация УНТ в дисперсии при данном способе составляет до 1 масс. % включительно. Полученную дисперсию нагревают до температуры от 100 до 120°C и обрабатывают ее ультразвуком. Нагревание дисперсии и обработку ее ультразвуком производят при непрерывном продувании сухим азотом и перемешивании. Затем дисперсию фильтруют с образованием концентрата и добавляют в нее катализатор полимеризации капролактама, которым служит вода. Воду добавляют в количестве от 1 до 10 масс. % включительно. Для приготовления дисперсии могут использовать ультразвуковой диспергатор или микрофлюидный процессор, или высокооборотный смеситель. Дисперсию подвергают фильтрации через мембранный фильтр с размером пор от 2 до 100 мкм. Для ускорения фильтрации используют вакуумный насос и колбу Бунзена. Фильтрацию проводят в электрической печи при температуре не менее 100°C. Полимеризацию капролактама проводят при температуре 260°C. Высушивание концентрата производят в вакуумном шкафу при температуре 60°C.

Вариант 4. Модификатор для приготовления высокопрочного композиционного материала на основе ПА-6, полученный способом гидролитической полимеризации.

В этом варианте, измельченный капролактамы смешивают с УНТ в количестве до 10% включительно, до получения однородной смеси и нагревают до полного

расплавления капролактама в бескислородной атмосфере. Горячую смесь обрабатывают на трехвалковой мельнице с предварительно нагретыми валами до достижения требуемого качества дисперсии. После охлаждения и измельчения на мельнице к порошку, непрерывно перемешивая для обеспечения равномерного смачивания, добавляют до 10 масс. % воды.

Материал полимеризуют в замкнутой герметичной емкости при температуре около 260°C в течение времени от 10 до 20 часов включительно. Полученный материал подвергают сушке.

#### Пример 1

1) Приготовление модификатора на основе полиамида.

Для приготовления модификатора 50 г LiCl смешивают с 50 г ПА-6 и 233 мл NMP. Концентрация ПА-6 составляет 15% по отношению к суммарной массе. После этого смесь при температуре 70°C размешивают на мешалке до полного растворения ПА в течение 6 часов. Полученный раствор заливают в высокоскоростной механический диспергатор IKA UltraTurrax T50, добавляют 5,5 г ОУНТ (1,62%) и диспергируют раствор с плотностью энергии 2 кВт\*ч/л. Затем к полученной дисперсии при перемешивании добавляют 300 мл дистиллированной воды. Смесь оставляют на 24 часа до полного прохождения коагуляции. После коагуляции полученную смесь переливают в фильтровальную воронку (размер пор фильтра 20 микрон) и фильтруют с дополнительной промывкой до полного удаления NMP и LiCl из раствора. После фильтрации полученный материал высушивают в сушильном шкафу при температуре 80°C до влажности 50%. Затем досушивают материал в ротационном испарителе при температуре 110°C и давлении 100 мбар во избежание окисления материала на воздухе. После чего крошат в порошок с помощью измельчителя (мельницы), затем осуществляют финальную сушку в вакуумном шкафу для полного удаления влаги из материала. Температура сушки 120°C в течение 10 часов.

Таким образом, получают концентрат ОУНТ в полиамиде с концентрацией ОУНТ - 10 масс. % и концентрацией ПА - 90 масс. %, который далее используют в качестве модификатора. Модификатор имеет порошкообразную форму.

При необходимости, осуществляют расплавление композиционного материала в экструдере с последующим получением гранул для дальнейшего использования на термопласт-автоматах.

2) Получение высокопрочного композиционного материала на основе полиамида.

10 г полученного модификатора смешивают с 20 г углеродных волокон и 170 г полимера ПА-6 на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят изделия (образцы для испытаний) способом литья под давлением.

Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПА-6 - 89,5%, ОУНТ - 0,5%, углеродные волокна - 10%. Прочность образцов на разрыв составила 140 МПа.

Электрическое сопротивление образцов составило 100 Ом\*см.

3) Получение высокопрочного композиционного материала на основе полиэтилена.

5 г полученного модификатора на основе ПА смешивают с 10 г стекловолокон и 185 г полимера полиэтилен (ПЭ) на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением.

Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПЭ - 92,5%, ОУНТ - 0,25%, ПА - 2,25%, стекловолокно - 5%. Прочность образцов на разрыв

составила 50 МПа.

Электрическое сопротивление образцов составило  $10^7$  Ом\*см.

4) Получение высокопрочного композиционного материала на основе полипропилена.

15 15 г полученного модификатора на основе ПА смешивают с 35 г базальтовых волокон и 150 г полимера полипропилен (ПП) на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят стандартные образцы способом литья под давлением.

10 Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПП - 75%, ОУНТ - 0,75%, ПА - 6,75%, базальтовые волокна - 17,5%. Прочность образцов на разрыв составила 73 МПа.

Электрическое сопротивление образцов составило  $10^6$  Ом\*см.

Пример 2

1) Приготовление модификатора на основе поликарбоната (ПК).

15 Для приготовления модификатора 50 г ПК смешивают с 300 мл NMP. Концентрация ПК составляет 16,7% по отношению к суммарной массе. После этого смесь при температуре 70°C размешивают на мешалке до полного растворения ПК в течение 6 часов. Полученный раствор заливают в высокоскоростной механический диспергатор ИКА Ultra Turrax T50, добавляют 3 г ОУНТ Tuball и диспергируют Tuball с плотностью энергии 2 кВт\*ч/л.

20 Затем к полученной дисперсии при перемешивании добавляют 300 мл дистиллированной воды. Смесь оставляют на 24 часа до полного прохождения коагуляции. После коагуляции полученную смесь переливают в фильтровальную воронку (размер пор фильтра 20 микрон) и фильтруют с дополнительной промывкой до полного удаления NMP из раствора. После фильтрации полученный материал высушивают в сушильном шкафу при температуре 80°C до влажности 50%. Затем досушивают материал в ротационном испарителе при температуре 110°C и давлении 100 мбар во избежание окисления материала на воздухе. После чего крошат в порошок с помощью измельчителя (мельницы). Затем осуществляют финальную сушку в вакуумном шкафу для полного удаления влаги из материала. Температура сушки - 30 120°C в течении 10 ч.

Таким образом, получают композиционный материал с ОУНТ в поликарбонате с концентрацией ОУНТ - 16,7 масс. % и концентрацией ПК - 83,3 масс %, который далее используют в качестве модификатора. Модификатор имеет порошкообразную форму.

35 При необходимости осуществляют расплавление композиционного материала в экструдере с последующим получением гранул для дальнейшего использования на термопласт-автоматах.

2) Получение высокопрочного композиционного материала на основе ПК.

40 20 г полученного модификатора смешивают с 20 г углеродных волокон и 160 г полимера ПК на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением.

Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПК - 88,33%, ОУНТ - 1,67%, углеродные волокна - 10%. Прочность образцов на разрыв составила 64 МПа.

45 Удельное электрическое сопротивление образцов составило  $10^4$  Ом\*см.

Пример 3

1) Приготовление модификатора.

Для получения дисперсии, 4,2 г ОУНТ Tuball (1,04%) помещают в стакан с 40 г

капролактама и нагревают на плитке до температуры 120°C при непрерывном продувании сухим азотом и перемешивании при помощи магнитной мешалки. Перемешивание продолжают в течение 1 часа для удаления влаги из капролактама. Затем смесь обрабатывают ультразвуком (УЗ) при мощности 240 Вт в течение 10 минут с продувкой сухим азотом и перемешиванием. В полученную дисперсию последовательно добавляют 1,2 г катализатора С10 (производства **BrüggemannGroup, Germany**), затем 0,8 г активатора С20Р. Полученную смесь перемешивают в течение 1 минуты, затем температуру повышают до 150°C. Это приводит к началу полимеризации капролактама, которая обычно заканчивается за 15 минут.

Таким образом, получают концентрат ОУНТ в полиамиде с концентрацией ОУНТ - 10 масс. % и концентрацией ПА-6 - 90 масс %, который далее используют в качестве модификатора. Модификатор имеет порошкообразную форму.

Полученный порошок хранят в герметичной таре в атмосфере азота. При необходимости осуществляют расплавление композиционного материала в экструдере с последующим получением гранул для дальнейшего использования на термопласт автоматах.

2) Получение высокопрочного композиционного материала на основе полиамида.

- 10 г полученного модификатора смешивают с 323 г полимера ПА-6 при помощи двухшнекового экструдера. Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПА-6 - 99,7%, ОУНТ - 0,3%. Полимерная композиция представляет собой гранулы, из которых готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением.

Измерение прочности на изгиб показывает, что модуль упругости увеличился до 4,5 ГПа, а прочность составила 164 МПа, что выше, чем значения для чистого полимера ПА-6, для которого соответствующие величины составляют 2,8 ГПа и 150 МПа. Полученные значения приведены в Таблице 1.

- 10 г полученного модификатора смешивают с 290 г полимера ПА-6 и 33,3 г короткого углеволокна при помощи двухшнекового экструдера. Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПА-6 - 89,7%), УВ - 10%) и УНТ - 0,3%. Затем готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением. Измерение прочности на изгиб показывает, что модуль упругости увеличился до 9,5 ГПа, а прочность составила 201 МПа, что выше, чем значения для чистого полимера ПА-6.

- 2 г полученного модификатора смешивают с 30 г углеродных волокон и 68 г полимера ПА-6 на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением. Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПА-6 - 69,8%, УНТ - 0,2%, УВ - 30%. Прочность образцов на изгиб составила 585 МПа, а модуль упругости - 33 ГПа. Для сравнения, аналогичный композиционный материал, содержащий 30% УВ, но не содержащий УНТ, показал модуль упругости 30 ГПа и прочность на изгиб - 450 МПа. Результаты представлены в Таблице 1.

Удельное электрическое сопротивление материала составило 0,1 Ом\*см.

#### Пример 4

1) Приготовление модификатора

Для получения дисперсии, 1 г ОУНТ Tuball (1%) помещают в стакан с 99 г капролактама и нагревают на плитке до температуры 100-120°C при непрерывном продувании сухим азотом и перемешивании при помощи магнитной мешалки. Перемешивание продолжают в течение 1 часа для удаления влаги из капролактама.

Затем смесь обрабатывают ультразвуком (УЗ) при мощности 240 Вт в течение 10 минут с продувкой сухим азотом и перемешиванием. Полученную дисперсию подвергают фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 2 мкм. Для ускорения процесса фильтрации используют вакуумный насос и колбу Бунзена объемом 1 л. Для поддержания температуры дисперсии фильтрацию проводят в электрической печи с температурой не менее 100°C. При начальной массе дисперсии 100 г масса капролактама, прошедшего через фильтр составляет 97 г. Масса концентрата, оставшегося на фильтре, составляет 3 г, концентрация нанотрубок в концентрате составляет 33,3%. В указанный концентрат добавляют 0,3 г воды в качестве катализатора. Полимеризацию капролактама производят при температуре 260°C в течение 6 часов, с последующим высушиванием его в вакуумном шкафу при температуре 60°C.

Таким образом, получают концентрат ОУНТ в полиамиде с концентрацией углеродных нанотрубок - 33 масс. % и концентрацией ПА-6 - 67 масс %, который далее используют в качестве модификатора. Модификатор имеет порошкообразную форму.

2) Получение высокопрочного композиционного материала на основе полиамида. Для получения высокопрочного композиционного материала на основе полиамида 10 г полученного модификатора смешивают с 20 г полимера ПА-6 и 3,3 г УВ на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением. Приготовленная полимерная композиция имеет следующий состав: полимер ПА-6 - 80%, УНТ - 10%, УВ - 10%

При добавлении 10% УНТ прочность образцов на разрыв составила 160 МПа. Это в 1,6 раза превосходило прочность на разрыв для образцов из ПА-6 с 10% УВ, но без нанотрубок.

Удельное электрическое сопротивление материала составило 1 Ом\*см.

#### Пример 5

1) Приготовление модификатора.

Для получения дисперсии 4 г ОУНТ Tuball (10%), 40 г капролактама и 4 г воды (10%) смешивают при помощи трехвалковой мельницы Ехакт. Для получения дисперсии нанотрубок совершают 110 прогонов. Полученную дисперсию в капролактаме подвергают полимеризации в реакторе при температуре 260°C в течение 12 часов. Полученный материал извлекают после охлаждения реактора до комнатной температуры и подвергают сушке в вакуумной печи при температуре 60°C в течение часа.

Таким образом, получают концентрат ОУНТ в полиамиде с концентрацией ОУНТ - 10 масс. % и концентрацией ПА-6 - 90 масс %, который далее используют в качестве модификатора. Модификатор имеет порошкообразную форму.

2) Получение высокопрочного композиционного материала на основе полиамида.

Для получения композиционного материала на основе термопластичного полимера и полученного модификатора 1 г модификатора смешивают с 20 г углеродных волокон и 179 г полимера ПА-6 на двухшнековом экструдере. Получают гранулы композиционного материала. Затем готовят стандартные образцы при помощи литья под давлением.

Состав композиционного полученного материала: ОУНТ - 0,5%, углеродные волокна - 10%, ПА-6 - 89,5%. Прочность образцов на разрыв составила 162 МПа.

Удельное электрическое сопротивление материала составило 2 Ом\*см.

Таблица 1 - Свойства ПА-6 с УНТ Tuball и углеволокном

	Прочность на изгиб, МПа	Отн.удл., %	Модуль Юнга, ГПа
ПА-6	150	20	2.8
ПА-6+0,3% УНТ	164	9	4.5
ПА-6+0,3% УНТ+10%УВ	201	7	9.5
ПА-6+30% УВ	450	3	30
ПА-6+0,2% УНТ+30% УВ	585	4	33

## (57) Формула изобретения

1. Способ получения модификатора для приготовления композиционного материала на основе термопластичного полимера, отличающийся тем, что термопластичный полимер смешивают с растворителем и солями щелочных металлов при соотношении компонентов (масс. %):

термопластичный полимер  
растворитель  
соли металлов

от 3 до 15  
от 70 до 94  
от 3 до 15

до полного растворения полимера, после чего в смесь при перемешивании добавляют углеродные нанотрубки в количестве до 5 масс. % включительно, с получением дисперсии, в которую при дальнейшем перемешивании вводят коагулянт, затем полученную дисперсию фильтруют, а отфильтрованный осадок промывают и сушат.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что растворитель выбран из ряда: спирт, или N-метилпироллидон, или диметилацетамид.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что солью щелочных металлов является хлорид лития или хлорид кальция.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки являются одностенными.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дисперсию углеродных нанотрубок получают с помощью высокоскоростного механического диспергатора, или ультразвукового диспергатора, или микрофлюидного процессора, или высокооборотного смесителя, или трехвалковой мельницы.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что коагулянтом является вода или этиловый спирт.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что фильтрацию дисперсии осуществляют на мембранном фильтре с размером пор от 5 до 100 микрон включительно.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сушку отфильтрованного осадка осуществляют в сушильном шкафу, с последующим досушиванием на ротационном испарителе.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отфильтрованный осадок перемалывают с помощью измельчителя и дополнительно вакуумируют.

10. Способ получения модификатора для приготовления композиционного материала

на основе полиамида, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки смешивают с капролактамом таким образом, чтобы их содержание в смеси составляло до 1 масс. % включительно, полученную дисперсию нагревают до температуры от 80 до 120°C включительно и обрабатывают ультразвуком, добавляют катализатор полимеризации капролактама и активатор полимеризации капролактама, затем полученную дисперсию нагревают и высушивают.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки являются одностенными.

12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что катализатор полимеризации капролактама выбран из ряда: щелочные металлы, гидриды щелочных металлов, или их оксиды, или гидроксиды, или их соединения с капролактамом.

13. Способ по п. 10, отличающийся тем, что катализатор полимеризации капролактама добавляют в дисперсию в количестве от 0,1 до 10 масс. % включительно.

14. Способ по п. 10, отличающийся тем, что активатором полимеризации капролактама является вещество из ряда: изоционаты или диизоционаты.

15. Способ по п. 10, отличающийся тем, что активатор полимеризации капролактама добавляют в дисперсию в количестве от 0,01 до 10 масс. % включительно.

16. Способ по п. 10, отличающийся тем, что нагревание дисперсии производят при непрерывном продувании ее сухим азотом и перемешивании.

17. Способ по п. 10, отличающийся тем, что обработку дисперсии ультразвуком производят при непрерывном продувании ее сухим азотом и перемешивании.

18. Способ по п. 10, отличающийся тем, что дисперсию получают с помощью ультразвукового диспергатора, или микрофлюидного процессора, или высокооборотного смесителя.

19. Способ получения модификатора для приготовления композиционного материала на основе полиамида, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки смешивают с капролактамом таким образом, чтобы их содержание в полученной смеси составляло до 1 масс. % включительно, полученную дисперсию нагревают до температуры от 100 до 120°C включительно и обрабатывают ее ультразвуком, после чего фильтруют с образованием концентрата, далее добавляют катализатор полимеризации капролактама, затем полученную дисперсию нагревают и высушивают.

20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки являются одностенными.

21. Способ по п. 19, отличающийся тем, что нагревание дисперсии производят при ее непрерывном продувании сухим азотом и перемешивании.

22. Способ по п. 19, отличающийся тем, что обработку дисперсии ультразвуком производят при непрерывном продувании ее сухим азотом и перемешивании.

23. Способ по п. 19, отличающийся тем, что дисперсию получают с помощью ультразвукового диспергатора, или микрофлюидного процессора, или высокооборотного смесителя.

24. Способ по п. 19, отличающийся тем, что катализатор полимеризации капролактама добавляют в дисперсию в количестве от 1 до 10 масс. % включительно.

25. Способ по п. 19, отличающийся тем, что катализатором полимеризации капролактама является вода.

26. Способ по п. 19, отличающийся тем, что дисперсию подвергают фильтрации через мембранный фильтр с размером пор от 2 до 100 мкм включительно.

27. Способ по п. 19, отличающийся тем, что при фильтрации используют вакуумный насос и колбу Бунзена.

28. Способ по п. 19, отличающийся тем, что фильтрацию дисперсии проводят в электрической печи при температуре не менее 100°C.

29. Способ по п. 19, отличающийся тем, что высушивание концентрата осуществляют в вакуумном шкафу.

5 30. Способ получения модификатора для приготовления композиционного материала на основе полиамида, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки смешивают при помощи трехвалковой мельницы с капролактамом, таким образом, чтобы содержание углеродных нанотрубок в полученной смеси составляло до 10 масс. % включительно, в полученную дисперсию добавляют катализатор полимеризации капролактама, 10 проводят полимеризацию в реакторе при температуре около 260°C, затем полученный материал извлекают и высушивают.

31. Способ по п. 30, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки являются одностенными.

15 32. Способ по п. 30, отличающийся тем, что катализатор полимеризации капролактама добавляют в дисперсию в количестве не более 10 масс. %.

33. Способ по п. 30, отличающийся тем, что катализатором полимеризации капролактама является вода.

34. Модификатор для приготовления композиционного материала на основе термопластичного полимера, отличающийся тем, что он получен по любому из пп. 20 1-9, или пп. 10-18, или пп. 19-29, или пп. 30-33 и содержит термопластичный полимер и углеродные нанотрубки при количестве последних 5-33 масс. %.

35. Модификатор по п. 34, отличающийся тем, что по меньшей мере один термопластичный полимер выбран из ряда: полиамид или поликарбонат.

25 36. Модификатор по п. 34, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки являются одностенными.

37. Способ получения композиционного материала на основе термопластичного полимера, включающий смешивание названного полимера с волокнами и углеродными нанотрубками, отличающийся тем, что термопластичный полимер смешивают с нанотрубками, входящими в состав модификатора по любому из пп. 34-36, который 30 содержит термопластичный полимер и углеродные нанотрубки при количестве последних 5-33 масс. %.

38. Способ по п. 37, отличающийся тем, что углеродные нанотрубки являются одностенными.

35 39. Способ по п. 37, отличающийся тем, что по меньшей мере один термопластичный полимер выбран из ряда: полиамид, полипропилен, полиэтилен или поликарбонат.

40. Способ по п. 37, отличающийся тем, что композиционный материал содержит до 70 масс. % включительно волокон.

41. Способ по п. 37, отличающийся тем, что волокна являются углеродными.

42. Способ по п. 37, отличающийся тем, что волокна являются базальтовыми.

40 43. Способ по п. 37, отличающийся тем, что волокна являются стеклянными.

44. Способ по п. 37, отличающийся тем, что смешивание полимера с волокнами и модификатором осуществляют с помощью экструдера.