



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30868 (13) U

(51) МПК (2006)
C08L 27/00
C04B 28/00
C10M 125/00
B01D 39/00
B01J 20/20
B22F 9/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) УНІВЕРСАЛЬНИЙ НАНОМОДИФІКАТОР

1

(21) u200713745

(22) 10.12.2007

(24) 11.03.2008

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
КАПЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
КАПЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA

(56)

(57) 1. Універсальний наномодифікатор на водній основі, що містить металеві наночастинки з розміром 1-1000 нм, а метал вибраний з групи, що складається з срібла, золота, міді, нікелю, паладію, платини, молибдену, кобальту, родію, ванадію, вісмуту, заліза, марганцю, хрому, цинку, олова, цирконію, титану, алюмінію, магнію, галію, сурми, селену, тербію, празеодиму, самарію, гадолінію, церію, лантану, ітрію, неодиму, лантану,

2

вольфраму, який **відрізняється** тим, що наночастинки мають переважно сферичну форму, мають поверхневий електричний заряд, утворений надлишком електронів, і хелатовані молекулами води з утворенням наногідратних оболонок навколо металевих наночастинок за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок.

2. Універсальний наномодифікатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що наночастинки утворюють агломерати, що складаються з наночастинок різнорідних металів.

3. Універсальний наномодифікатор за п. 2, який **відрізняється** тим, що наночастинки в агломератах утворюють короткозамкнуті наногальванічні елементи.

Корисна модель відноситься до області нанотехнологій, призначена для додання необхідних властивостей речовинам і матеріалам і може бути використана в якості модифікуючої добавки при виготовленні бетонів і виробів в промисловому і цивільному будівництві, при виготовленні полімерних композиційних матеріалів, при виготовленні змащувальних матеріалів, при приготуванні рідкого або твердого палива, для додання бактерицидних властивостей пористим і тканинним матеріалам, для цілеспрямованої дії на мікро- і макроструктуру жароміцних і твердих сплавів, а також в якості біологічно активної добавки до їжі і напоїв.

Відомий наномодифікатор композиційного матеріалу триботехнічного призначення, що містить шпінель магнію ($MgAl_2O_4$), активовану в планетарному млині АГО-2 протягом 2 хвилин [Заявка РФ №2006116408. КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ

ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ. МПК C08J5/16, C08L27/16, опубл. 2007.11.20].

Недоліком відомого наномодифікатора є вузька область застосування, обмежена композиційними матеріалами.

Відомий наномодифікатор композиційного матеріалу, що містить фулероїдний багатшаровий наномодифікатор Астрален або відкриті вуглецеві нанотрубки в кількості 0,037-0,069 або 0,014-0,020 мас.ч. відповідно на 100 мас.ч. вулканізуючої пасти [Патент РФ №2263699. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ. МПК C09K3/10, опубл. 2005.11.10].

Недоліком відомого наномодифікатора є те, що він виконаний із застосуванням вуглецевих наноструктур. Це робить такий матеріал токсичним. Як встановили учені, вуглецеві нанотрубки токсичні для людини і тварин, і їх тривала дія на організм позначається негативно. По ступеню токсичності нанотрубок можна

(13) U

(11) 30868

(19) UA

провести паралель з частим вдиханням азбестових частинок, які викликають органічні пошкодження тканин [Biological cellular response to carbon nanoparticle toxicity. Panessa-Warren B.J., Warren J.B., Wong S.S., Misewich J.A. J. Phys.: Condens. Matter. 2006. 18 №33, art. no. S34, з. S2185-S2201; Toxicity and biocompatibility of carbon nanoparticles. Fiorito S., Serafino A., Andreola F., Togna A., Togna G. J. Nanosci. and Nanotechnol. 2006. 6 №3, с. 591-599].

Відомий наномодифікатор композиційного матеріалу, що містить фулерен C_{2n} , де n не менше 30, відкриті вуглецеві нанотрубки, фулероїдний багаточаровий наномодифікатор астрален 0,5-10. Просоченням вказаним складом скловолоконистого наповнювача отримують композиційний матеріал з високими в'язкоеластичними властивостями, а також з високими трансверсальною міцністю, міцністю при зсуві, міцністю при стисненні, в'язкістю руйнування, вологостійкістю [Патент РФ №2223988. ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ЕГО ОСНОВЕ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ. МПК C08L63/00, опубл. 2004.02.20].

Недоліком відомого наномодифікатора є те, що він виконаний із застосуванням вуглецевих наноструктур. Це робить такий матеріал токсичним.

Відомий наномодифікатор вуглецевого матеріалу, що містить наночастинки срібла, в якому в якості модифікуючого розчину наночастинок срібла використовують їх водну дисперсію, отриману із зворотньоміцелярного розчину наночастинок срібла на основі поверхнево-активної речовини в неполярному розчиннику [Патент RU №2202400. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ. МПК 7 B01D39/00, B01J20/20. Опубл. 2003.04.20].

Недоліком відомого наномодифікатора є складність його отримання і вузький спектр дії.

Відомий наномодифікатор змащувальних матеріалів, що включає двоокис кремнію, мусковіт $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, альбіт $NaAlSi_3O_8$, мікроклін $KAlSi_3O_8$, полідральні багаточарові вуглецеві структури фулероїдного типу, суміш фулеренів загальної формули C_{60} і C_{70} і аморфний вуглець, при цьому модифікатор виконаний у вигляді порошку з розміром частинок 0,001-0,1 мкм [Патент РФ №2277577. ТРИБОТЕХНИЧЕСКАЯ ДОБАВКА К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ И ПЛАСТИЧНЫМ СМАЗКАМ. МПК C10M125/02 (2006.01), C10M125/26 (2006.01), C10N 30/06 (2006.01), опубл. 2006.06.10].

Недоліками відомого наномодифікатора є складність його виготовлення, а також те, що він виконаний у вигляді порошку, що не сприяє рівномірному розміщенню наномодифікатора у складі змащувального матеріалу. Крім того в ньому застосовані вуглецеві наноструктури, які є токсичними.

Відомий металовмісний наномодифікатор для жароміцних сплавів, що містить 0,025% наночастинок порошку карбонітриду титану і 0,2%

порошку титану з розрахунку на вагу оброблюваного розплаву [Жеребцов С.Н. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЬХРОМОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ЛИТЬЕ. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. Новокузнецк. 2006 г.].

Недоліком відомого наномодифікатора є вузька область застосування, обмежена жароміцними сплавами.

Найбільш близьким до пропонованого є наномодифікатор бетону, що містить наноматеріал на основі вуглецевих кластерів фулероїдного типу з числом атомів вуглецю 36 і більш, в якості яких використані фулерен C_{60} і полідисперсні вуглецеві нанотрубки з міжшаровою відстанню 0,34-0,36 нм і розміром частинок 60-200 нм, а також воду [Патент России №2233254. КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. МПК7 C04B28/02, C04B111/20. Опубликовано: 2004.07.27].

Недоліком відомого наномодифікатора є те, що він виконаний із застосуванням вуглецевих нанотрубок і фулеренів. Це, з одного боку, приводить до дорожчання наномодифікатора за рахунок високої вартості нанотрубок, а, з іншого боку, робить такий матеріал токсичним.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання екологічно чистого наномодифікатора і розширення області його застосування.

Запропонований, як і відомий наномодифікатор на водній основі містить металеві наночастинки з розміром 1-1000 нм, а метал вибраний з групи, що складається з срібла, золота, міді, нікелю, паладію, платини, молібдену, кобальту, родію, ванадію, вісмуту, заліза, марганцю, хрому, цинку, олова, цирконію, титану, алюмінію, магнію, галію, сурми, селену, тербію, празеодиму, самарію, гадолінію, церію, лантану, ітрію, неодиму, вольфраму, і, відповідно до корисної моделі, наночастинки мають переважно сферичну форму, мають поверхневий електричний заряд, утворений надлишком електронів, і хелатовані молекулами води з утворенням наноідратних оболонок навколо металевих наночастинок за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок. При цьому наночастинки утворюють агломерати, що складаються з наночастинок різних металів і утворюють короткозамкнуті наногаальванічні елементи.

Наночастинки мають переважно сферичну форму, що створює умови для їх рівномірного розподілу в речовині, що модифікується.

Наночастинки мають поверхневий електричний заряд, утворений надлишком електронів, що створює умови для утримання навколо наночастинок лігандів - полярних молекул води шляхом електростатичного притягування до поверхні наночастинок молекул води. Це підвищує стійкість наномодифікатора.

Наночастинки хелатовані молекулами води з утворенням наногідратних оболонок навколо металевих наночастинок за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок. Це підвищує стійкість наномодифікатора і робить його екологічно чистим, оскільки наномодифікатор містить в своєму складі тільки частинки металів і воду.

Наночастинки утворюють агломерати, що складаються з наночастинок різнорідних металів, що розширює область застосування наномодифікатора.

Наночастинки утворюють короткозамкнуті наногальванічні елементи. Це дозволяє задіювати електрохімічні явища за рахунок використання металів, що мають різні електродні потенціали і, тим самим, підвищити активність наномодифікатора [див. Патент України на корисну модель №27410 від 25.10.2007. НАНОГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ. МПК Н01М8/00, Н01М14/00, Н01М6/24, С02F1/467].

Метал у складі наномодифікатора вибраний з групи, що складається з срібла, золота, міді, нікелю, паладію, платини, молібдену, кобальту, родію, ванадію, вісмуту, заліза, марганцю, хрому, цинку, олова, цирконію, титану, алюмінію, магнію, галію, сурми, селену, тербію, празеодиму, самарію, гадолінію, церію, лантану, ітрію, неодиму, вольфраму.

Сучасні наукові дослідження показали, що наночастинки металів значно менш токсичні в порівнянні з іонною формою металів, отриманою розчиненням солей. Так, наприклад наночастинки цинку в 30 разів менш токсичні солей цинку, наночастинки заліза в 40 разів менш токсичні солей заліза [див. Арсентьева И.П. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве. Доклад на совещании: «Индустрия наносистем и материалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития». Москва, Центр «Открытая экономика», Опубл. 07.02.2006, <http://www.strf.ru/client/doctrine.aspx>].

Мідь, олово, цинк, залізо, срібло, молібден, титан, нікель і хром виступають в ролі металів, що плакують, при використанні наномодифікатора для змащувальних матеріалів.

Мідь, молібден, цинк, кобальт, залізо, марганець, срібло виступають в ролі незамінних мікроелементів при використанні наномодифікатора в якості біологічно активної добавки до їжі і напоїв.

Мідь, срібло, магній виступають в ролі біоцидних металів при використанні наномодифікатора для додання матеріалам бактерицидних, віруліцидних, спороцидних властивостей.

Благородні метали, а також марганець, нікель, хром, магній є каталізаторами горіння і сприяють повнішому згоранню палива при використанні наномодифікатора для паливних сумішей. Родій, мідь, срібло, золото, паладій, платина, залізо, марганець, хром, кобальт, ванадій, цирконій, титан, тербій, празеодим, самарій, гадоліній,

сурма, селен підвищують ефективність палива. Рідкоземельні метали, перехідні метали, метали груп IIA, IIIB, VB або VIB Періодичної Таблиці Д.І.Менделєєва також підвищують ефективність палива. Мідь, цирконій, олово, молібден, цинк, нікель, срібло і алюміній сприяють зменшенню витрати палива і зниженню токсичності вихлопних газів двигуна. Рідкоземельні метали сприяють поліпшенню згорання палива і згоранню сажі в разі використання наномодифікатора як добавки до палива.

Цинк і алюміній сприяють утворенню пористої наноструктури при використанні корисної моделі в якості наномодифікатора бетону.

Наномодифікатор на основі титану підвищує жароміцність сплавів, а на основі вольфраму дозволяє ефективно і цілеспрямовано впливати на мікро- і макроструктуру твердого сплаву і отримувати дрібне зерно у всьому об'ємі твердого сплаву.

Наномодифікатор отримують ерозійно-вибуховим диспергуванням металевих гранул, що знаходяться у воді [див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК B22F 9/14. Опубл. 25.05.2007. Бюл.№7]. При проходженні через ланцюжки металевих гранул імпульсів електричного струму, в яких енергія імпульсів перевищує енергію сублімації випарованого металу, в точках контактів металевих гранул одна з одної виникають іскрові розряди, в яких здійснюється вибухоподібне диспергування металу. У каналах розряду температура досягає 10 тис. градусів. Ділянки поверхні металевих гранул в зонах іскрових розрядів плавляться і вибухоподібно руйнуються на найдрібніші наночастинки і пару. Розплавлені наночастинки, що розлітаються, мають сферичну форму. Розплавлені наночастинки, що розлітаються, потрапляють у воду і охолоджуються в ній.

Поверхневий електричний заряд у наночастинок створюють за допомогою вибухової електронної емісії з поверхні металевих гранул при ерозійно-вибуховому диспергуванні поверхні металевих гранул електричними розрядами у воді. Явище вибухової електронної емісії виникає при вибухах локальних ділянок металевих гранул [див. Открытие №176 от 24 июня 1976г. Конюшая Ю.П. Открытия советских ученых. Часть 1. Физико-технические науки. Изд-во МГУ. 1988, с. 287-288]. За рахунок явища вибухової електронної емісії утворюються потужні потоки електронів. Наночастинки, знаходячись певний час в потоці електронів, набувають на своїй поверхні електричного заряду. Поверхневий електричний заряд залежить від розмірів наночастинок. Поверхневий електричний заряд пропорційний розміру наночастинок, оскільки різні за розміром наночастинки набувають заряду в потоках електронів приблизно одної щільності. Це створює умови для щільного хелатування наночастинок молекулами води за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок, що

підвищує стійкість наномодифікатора і робить його екологічно чистим.

При використанні металевих гранул з металів, що мають різну величину електродних потенціалів, отримані наночастинки утворюють електрохімічні пари. У рідині утворюються агломерати наночастинок, які є короткозамкнутими наногальванічними елементами [див. Патент України на корисну модель №27410 від 25.10.2007. НАНОГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ. МПК H01M8/00, H01M14/00, H01M6/24, C02F 1/467. Патент України на корисну модель №23944. Агломерат колоїдних металевих частинок. МПК (2006) B01J 13/00 B32B 5/16. Опубл. 11.06.2007, бюл. №8].

Короткозамкнуті наногальванічні елементи, об'єднані в агломерати, складаються з різномірних металів, різноманітність яких в агломератах задається різноманітністю використовуваних металів. Застосовують гранули різномірних металів, а їх різноманітність залежить від призначення наномодифікатора. Наприклад, для бактерицидних наномодифікаторів досить використовувати два-три метали (срібло-мідь або срібло-мідь-магній). Для отримання наномодифікаторів паливних сумішей або біологічно активних добавок до їжі і напоїв, залежно від поставленої мети, потрібно використовувати значно більше різномірних металів, гранули яких піддають ерозійно-вибуховому диспергуванню.