(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202191344 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.09.21

(22) Дата подачи заявки
2019.11.25

(51) Int. Cl. ***D06M 11/73*** (2006.01)
D06M 11/76 (2006.01)
D06M 15/41 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01)
B64B 1/58 (2006.01)

(54) ПРИВИТЫЕ ОКСИДОМ ГРАФЕНА ВОЛОКНА ПБО (ZYLON®), СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ КОРПУСОВ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ И ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ ЛЕГЧЕ ВОЗДУХА

(31) **62/771,224**
(32) **2018.11.26**
(33) **US**
(86) **PCT/EP2019/082458**
(87) **WO 2020/109247 2020.06.04**

(71) Заявитель:
CE CA (CH)

(72) Изобретатель:
Вестергор Франдсен Миккель, Ким Дэвид (US), Филлетер Тобин (CA), Парамбат Мундаёдан Судип (US)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В., Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В., Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Способ получения волокон ПБО с повышенной стойкостью к разложению под действием УФ-излучения, включающий нанесение покрытия на волокна ПБО, причем покрытие включает оксид графена, сшитый полимеризацией с глутаровым альдегидом и резорцином. Данные волокна используют для транспортных средств легче воздуха.

202191344 A1

202191344 A1

ПРИВИТЫЕ ОКСИДОМ ГРАФЕНА ВОЛОКНА ПБО (ZYLON®); СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ КОРПУСОВ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ И ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ ЛЕГЧЕ ВОЗДУХА

Область техники

Настоящее изобретение относится к покрытию из оксида графена на волокнах ПБО (Zylon®); к способу производства таких покрытых волокон, к волокнам ПБО с таким покрытием, к корпусу летательных аппаратов с такими волокнами и к летательному аппарату легче воздуха с корпусом, содержащим такие волокна.

Уровень техники

Zylon® является торговым названием синтетического полимерного материала, который представляет собой термореактивный жидкокристаллический полиоксазол. Он был изобретен в 1980-х годах и в настоящее время производится и продается компанией Toyobo Corporation®. Волокна Zylon® обычно называют волокнами ПБО из-за химического названия этого соединения поли (п-фенилен-2,6-бензобисоксазол.

Этот материал обладает замечательной прочностью по сравнению с весом, он был предложен в качестве материала для летательных аппаратов, например, в статье «Tear propagation of a High-performance Airship Envelope Material», опубликованной Маэкавой (Maekawa) и Йошино (Yoshina) в Journal of Aircraft Vol. 45, No. 5, Sept-Oct. 2008. Как сообщают в этой статье, ПБО использовали в слоистом материале с ПБО в качестве основы.

Помимо высокой удельной прочности ПБО по сравнению с другими имеющимися в продаже волокнами с высокими эксплуатационными характеристиками, он также обладает высоким сопротивлением удлинению при ползучести и поэтому особенно полезен для армирования волокон в легком высокопрочном слоистом материале для летательных аппаратов. Это было обсуждено Чжай (Zhai) и Эйлер (Euler) в статье «Material Challenges for Lighter-Than-Air Systems in High Altitude Applications», опубликованной Американским институтом аэронавтики и астронавтики в материалах 5-й конференции AIAA по авиации, технологиям, интеграции и эксплуатации (ATIO), 26-28 сентября 2005 г, Арлингтон, Вирджиния.

Однако известно, что ПБО очень подвержен к разрушению атомарным кислородом и, следовательно, должен быть защищен от воздействия на него атомарным кислородом

при использовании в качестве материала для высотных летательных аппаратов в стратосфере. Это обсуждено в статье «Grafting of silane and graphene oxide onto PBO fibers: Multifunctional interphase for fiber/polymer matrix composites with simultaneously improved interfacial and atomic oxygen resistant properties», опубликованной Чен (Chen) и др. в журнале Composites Science and Technology Vol. 106, 16 January 2015, pages 32-38, который можно найти на следующей странице в сети интернет http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353814003832. В этой работе использовали АПТМС для соединения волокон ПБО и покрытия, содержащего оксид графена (ОГ) и силан. В ней сообщают, что «система ПБО–АПТМС–ОГ продемонстрировала одновременно заметное повышение предела прочности при сдвиге на поверхности раздела (ПСПР) и повышение стойкости к разрушению атомарным кислородом (АК)». Эти авторы также подали заявку на патент Китая CN103820996, в которой описана обработка гидроксильных функциональных волокон ПБО с использованием смеси алюмогидрид лития - диэтиловый эфир. Покрытие из графеновой наноленты на ПБО также описано в CN105908489.

Другим недостатком ПБО является быстрое фоторазложение не только под действием УФ-излучения, но и видимого света. Было обнаружено, что присутствие влаги и кислорода ускоряет фоторазложение. В технической информационной брошюре «Pro fiber ZYLON®» компании Toyobo (редакция от 06. 2005), которую можно найти на следующей странице в сети интернет http://www.toyobo-global.com/seihin/kc/ПБО/zylon-p/bussei-p/technical.pdf, указано, что светостойкость была оценена с помощью ксенонового светового погодного омметра (light weather ohmmeter). Прочность материала резко снизилась на начальной стадии выдержки и была больше, чем прочность арамидных волокон в сравнительных исследованиях. Результат эксперимента показал, что остаточная прочность после 6 месяцев выдержки при дневном свете составила около 35%, поэтому был сделан вывод, что для использования в атмосферных условиях ПБО должен быть защищен покровным материалом.

По этим причинам, несмотря на очевидные преимущества с точки зрения высокой прочности и низкой ползучести, с этим волокнистым материалом связаны и другие проблемы, когда его используют для стратосферных летательных аппаратов, где интенсивность света высока, а окружающая среда химически очень реакционноспособна. Хорошо было бы иметь способ, позволяющий сделать ПБО более стойким к фоторазложению и химически активным газам в стратосфере, чтобы использовать его для корпуса высотного летательного аппарата.

Для летательных аппаратов в US 9598165 был предложен фторированный оксид графена для повышения газонепроницаемости, что является еще одним важным аспектом для летательных аппаратов. Газонепроницаемость также является предметом обсуждения в EP2719219, касающемся графеновых покрытий для различных термопластичных волокон. Однако, несмотря на преимущества в отношении газонепроницаемости и стойкости к атомарному кислороду, оксид графена, как сообщают в CN102173145B, имеет хорошую прозрачность, что не делает его хорошим кандидатом для защиты ПБО от разложения под действием света. Соответственно, для защиты материалов от УФ-излучения в CN105088793 предложено смешивать оксид цинка с окисленным графеном. В CN106087396 предложена суспензия оксида графена, нанесенная на полисульфонамидную ткань, для получения хороших механических свойств и хорошей защиты от УФ-излучения. Для арамидных волокон стойкость к УФ-излучению была получена путем модификации этих волокон дофамином в сочетании с графеновым покрытием.

Краткое описание изобретения

Следовательно, цель изобретения состоит в обеспечения усовершенствования в данной области техники. В частности, цель состоит в улучшении светостойкости волокон ПБО. В частности, цель состоит в создании материала корпуса для высотного летательного аппарата. Данной цели достигают с помощью способа и продукта, как изложено ниже.

Было обнаружено, что просто покрытие из оксида графена, ОГ, на ПБО не защищает ПБО в достаточной степени или защищает в удовлетворительной степени от разложения под действием света, УФ-излучения и озона. Более тщательное изучение выявило наличие не только неровного покрытия поверхности, но и отверстий в покрытии, через которые свет может проникать в волокно и разрушать его. Более того, оказалось, что покрытие только из оксида графена не обеспечивает достаточной защиты от света. Принимая во внимание вышеуказанный документ CN102173145B, в котором сообщают о хорошей прозрачности покрытия из оксида графена, это не удивительно. Однако было обнаружено, что при выраженном поперечном сшивании оксида графена сложными молекулами до или во время нанесения покрытия на ПБО увеличивается защита от разложения при воздействии света и УФ-излучения.

Неожиданно способ, разработанный для трехмерных структур оксида графена, оказался хорошо подходящим для такого сшивания, а также для процедуры нанесения

покрытия. Способ нанесения трехмерного покрытия из оксида графена описан в статье «Covalently Interconnected Three-Dimensional Graphene Oxide Solids», опубликованной Судип (Sudeep) и др. (один из авторов изобретения) в ACS Nano Vol. 7 No. 8, 7034-7040, 2013, которая включена в этот документ посредством ссылки. Статья доступна в сети интернет по адресу http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/nn402272u.

Путем сшивания оксида графена, ОГ, с кластером глутарового альдегида, ГАД, и резорцином, Рез, на поверхности ПБО была создана трехмерная структура. Полученное в результате покрытие имело надлежащее прикрепление к инертной в остальном поверхности ПБО и имело равномерную толщину, достаточную для защиты ПБО от разрушения.

Было отмечено, что при использовании глутарового альдегида вместо формальдегида возникает преимущество, заключающееся в наличии улучшенных рабочих характеристик. Кроме того, токсичность формальдегида делает это вещество непривлекательным, поскольку типичные производственные предприятия не допускают использование такого токсичного материала.

Было обнаружено, что сухая среда при нанесении покрытия способствует лучшему прикреплению и стабильности. Считают, что оксид графена имеет тенденцию вовлекать влагу в покрытие или на поверхность волокна, что приводит к более низкому качеству покрытия. Это было неожиданным открытием, поскольку влага улучшает стабильность оксида графена. Сухая производственная среда также полезна для самого материала ПБО, поскольку он чувствителен к влаге. Влияние влаги на ПБО также является фактором, который требует внимания не только для производственных помещений, но и для покрываемого материала, который используют для летательного аппарата, поскольку летательный аппарат, пока он не находится в стратосфере, подвергается воздействию влажной атмосферы. Например, влажность окружающей среды во время нанесения покрытия составляет менее 2 граммов водяного пара на 1 кг воздуха, например, менее 1 г/кг или даже менее 0,5 г/кг. Количество водяного пара сравнимо с его количеством в стратосфере, в которой воздух обычно содержит 0,3 г водяного пара на 1 кг воздуха.

Вышеуказанной цели достигают с помощью способов и продуктов, описанных ниже.

Способ производства волокна ПБО с повышенной стойкостью к разложению, вызываемому УФ-излучением и озоном, включающий нанесение покрытия на волокна ПБО, причем покрытие содержит оксид графена, сшитый путем полимеризации с глутаровым альдегидом и резорцином.

Способ уменьшения разложения под действием света волокон ПБО, при котором на волокна ПБО наносят покрытие, включающее оксид графена, сшитый путем полимеризации с глутаровым альдегидом и резорцином.

Волокно ПБО, покрытое оксидом графена, сшитым с глутаровым альдегидом и резорцином.

Слоистый материал, включающий слой армирующего волокна, причем слой армирующего волокна включает волокна ПБО, покрытые оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином.

Корпус летательного аппарата, включающий слой волокна, причем слой волокна включает волокна ПБО, покрытые оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином.

Транспортное средство легче воздуха, включающее корпус, который включает слоистый материал в качестве газового барьера и несущую конструкцию, слоистый материал включает слой армирующего волокна, который включает волокна ПБО, покрытые оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином.

Использование волокон ПБО, покрытых оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином, для уменьшения разложения волокон ПБО, вызванного воздействием света, УФ-излучения или озона или химических реакций.

Краткое описание чертежей

Изобретение далее пояснено более подробно со ссылкой на чертежи, где

на фиг. 1 показано сшивание оксида графена (ОГ) резорцином и глутаровым альдегидом (Рез-ГАД) и модификация волокон ПБО;

на фиг. 2 показана зависимость прочности одиночных нитей Zylon® для различных покрытий из волокон ПБО от времени воздействия УФ-излучения;

на фиг. 3 показана зависимость сохранения прочности одиночных нитей Zylon® в процентах для различных покрытий из волокон ПБО от времени воздействия УФ-излучения;

на фиг. 4 показана зависимость экспериментального значения силы сопротивления в Ньютонах, измеренной для одиночных нитей ПБО Zylon®, от времени воздействия УФ-излучения;

на фиг. 5 показаны экспериментальные значения, приведенные на фиг. 4, где время воздействия излучения высокой интенсивности преобразовано в расчетное время воздействия УФ-излучения в стратосфере;

на фиг. 6 показана зависимость прочности одиночных нитей ПБО Zylon® от времени воздействия озона;

на фиг. 7 показана зависимость сохранения прочности, выраженной в процентах, для одиночных нитей ПБО Zylon® от времени воздействия озона.

Подробное описание /предпочтительное воплощение

На фиг. 1 показано сшивание оксида графена, ОГ, кластером глутарового альдегида, ГАД, и резорцина, Рез. При сшивании образуется трехмерная структура до или во время процесса нанесения покрытия на волокна ПБО.

Синтез оксида графена и сшитого оксида графена выполняли аналогично тому, как описано в статье «Covalently Interconnected Three-Dimensional Graphene Oxide Solids», опубликованной одним из авторов изобретения Судип (Sudeep) с сотр. в ACS Nano Vol. 7 No. 8, 7034-7040, 2013, которая доступна в сети интернет по адресу http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/nn402272u.

Синтез оксида графена. Оксид графена был синтезирован следующим образом. Смесь концентрированных H_2SO_4/H_3PO_4 9:1 (360:40 мл) добавили к смеси, состоящей из хлопьев графита (3,0 г, 1 экв.) и $KMnO_4$ (18,0 г, 6 экв.). Затем реагенты нагрели до 50°C и перемешивали в течение 12 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили на лед, содержащий 30% H_2O_2 (3 мл). Затем материал промыли последовательно 200 мл воды, 200 мл 30% HCl и 200 мл этанола (2 раза). Материал, оставшийся после этой процедуры многократной промывки, коагулировали 200 мл эфира, и полученную суспензию отфильтровали через мембрану из ПТФЭ с размером пор 0,22 мкм.

Сшивание оксида графена. Сухой оксид графена диспергировали в деионизированной воде (5 мг/мл) и обработали резорцином (11 мМ) и раствором глутарового альдегида (22 мМ). Полученный жидкий вязко-текучий материал и раствор обрабатывали ультразвуком в течение 3 часов.

Для волокон ПБО, использованных в экспериментах, были закуплены комплексные нити Zylon®, и из них извлекли отдельные нити для нанесения покрытия. Диаметр таких нитей составлял 12 мкм.

В первых экспериментах материал наносили на отдельные нити ПБО путем погружения нитей в раствор с последующей сушкой нитей. Для крупномасштабного производства более целесообразным способом является нанесение покрытия распылением.

Для генерирования УФ-излучения использовали аппарат от компании Dinies, см. http://shop.dinies.com/product_info.php?info=p96_uv-chamber-m1.html, а именно УФ-камеру M1, оснащенную источником УФ-излучения спектра А, обеспечивающим УФ-излучение с длиной волны 365 нм с площадью 195x190 мм. Интенсивность УФ-излучения спектра А с длиной волны 365 нм в месте расположения волокна составляла 1900 Вт/м^2.

На фиг. 2 показана зависимость прочности для различных покрытий ПБО от времени воздействия УФ-излучения.

Для экспериментов использовали одиночные нити ПБО в четырех состояниях. Самая нижняя кривая из четырех кривых относится к исходным (непокрытым) волокнам ПБО. Измеренные данные сравнили с аналогичными данными от компании Toyobo, и было обнаружено совпадение между этими данными, что доказывает надежность результатов.

Покрытие из сшитого оксида графена значительно улучшило стойкость волокон ПБО к УФ-излучению. Еще более лучший результат может быть достигнут путем многократного нанесения покрытия 5 и 30 раз. Улучшение путем многократного нанесения покрытия происходит не только из-за более толстого слоя покрытия, но также из-за покрытия дефектов, имеющихся в одном слое, последующим слоем, что приводит к более однородному покрытию и, таким образом, к лучшей защите.

Выдержка покрытых волокон ПБО была примерно в 100 раз больше, прежде чем было достигнуто такое же снижение прочности, как и у исходных волокон ПБО. И после 300 часов выдержки покрытые волокна ПБО имели прочность примерно в два раза выше, чем у исходных волокон.

На фиг. 3 показана зависимость сохранения прочности, выраженной в процентах, для различных состояний волокна от времени воздействия УФ-излучения. Видно, что сохранение прочности было самым высоким для одиночных нитей ПБО, покрытых сшитым оксидом графена. При наличии множества покрытий эффект был более выраженный, чем при единственном покрытии.

На фиг. 4 показана сила в Ньютонах, которую необходимо было приложить для разрыва нити. Для одиночных нитей ПБО, покрытых сшитым оксидом графена, сила была в 2–3 раза выше, в зависимости от количества покрытий.

На фиг. 5 показаны экспериментальные значения на временной шкале, на которой время выдержки в часах преобразовано в расчетное время выдержки, которое ожидается для стратосферы. В основном, выдержка под лампой в течение 10 часов соответствуют одной неделе выдержки в стратосфере. Видно, что 30-слойное покрытие для одиночной

нити сохраняет стабильность после выдержки в течение 33 недель, так что нить может выдерживать около одной трети силы, необходимой для разрыва по сравнению с ее исходным производственным состоянием, и эта сила, необходимая для разрыва, более чем в три раза больше, чем для исходного ПБО.

На фиг.6 показана зависимость прочности различных покрытых нитей ПБО от времени выдержки в озоне. Концентрация озона при выдержке составляла 18 частей на миллион. Это исследование показывает, что озон оказывает значительное влияние, при этом происходит уменьшение прочности отдельных нитей ПБО. Модифицированные одиночные нити, покрытые сшитым оксидом графена, обладали усиленным экранирующим эффектом, после воздействия озона в течение 100 часов прочность их была в три раза выше по сравнению с аналогично обработанными озоном исходными одиночными нитями ПБО.

На фиг. 7 показана зависимость сохранения прочности, выраженной в процентах, исходных и сшитых одиночных нитей, покрытых ОГ, от времени воздействия озона (концентрация 18 частей на миллион). Видно, что отдельные нити ПБО, которые были покрыты сшитым ОГ, оказались после воздействия озона в течение 100 часов в три раза прочнее по сравнению с аналогично обработанными озоном исходными одиночными нитями ПБО.

Эксперименты с одиночными нитями проводили для получения четко определенной и гладкой поверхности. Однако считают, что результаты для комплексных нитей покрытых волокон ПБО, таких как комплексные нити волокна Zylon®, должны быть даже лучше, потому что покрытие будет лучше прилипать к поверхности, которая является менее гладкой. Кроме того, потенциальная слабина одной из нитей в одной позиции может быть компенсирована прочностью других нитей в этой позиции, так что риск разрыва ослабленной нити в пучке нитей ниже, чем для одиночных нитей, которые использовали в экспериментах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения волокон ПБО с повышенной стойкость к разложению под действием УФ-излучения, включающий нанесение покрытия на волокна ПБО, причем покрытие включает оксид графена, сшитый путем полимеризации с глутаровым альдегидом и резорцином.

2. Способ по п. 1, в котором покрытие включает оксид графена (ОГ), диспергированный в деионизированной воде и обработанный резорцином и глутаровым альдегидом в молярном соотношении 1:2.

3. Способ по п. 2, в котором покрытие включает ОГ, диспергированный в деионизированной воде и обработанный раствором, содержащим 11 мМ резорцина и 22 мМ глутарового альдегида.

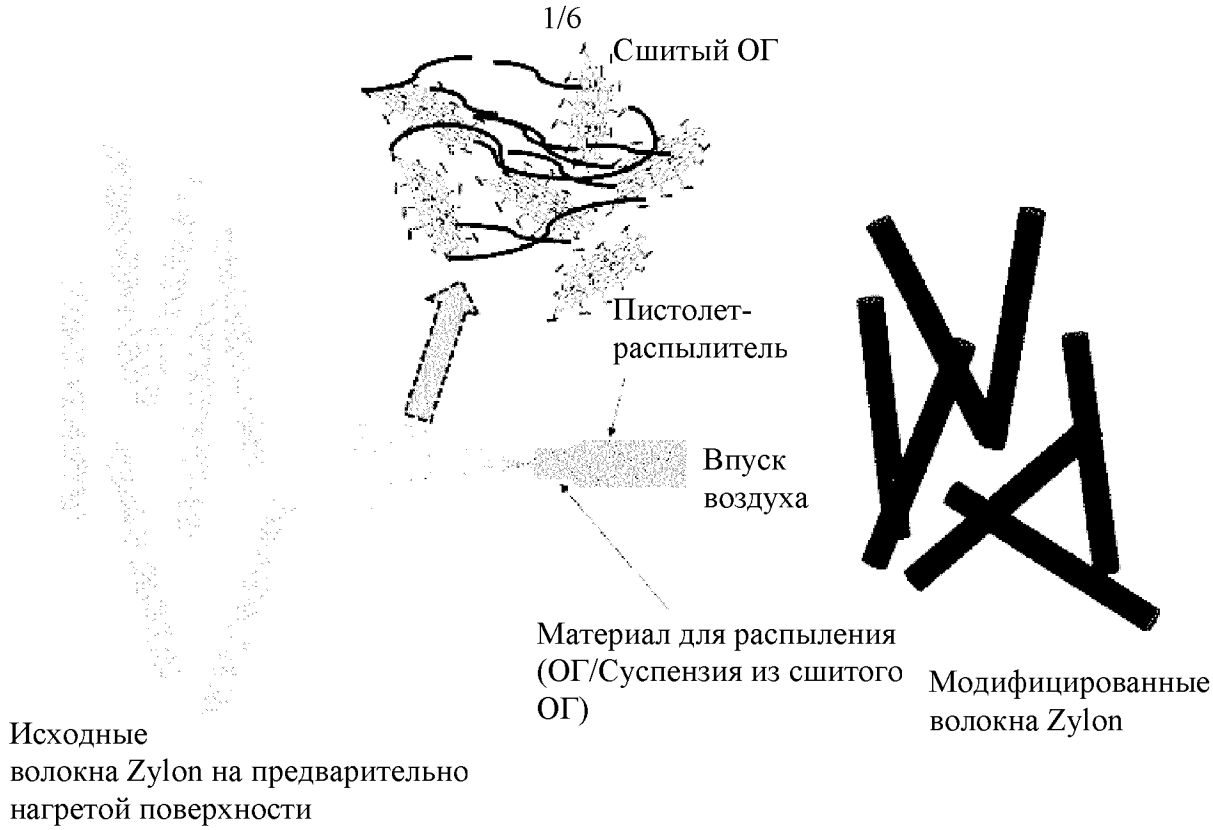
4. Волокно ПБО, покрытое оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином.

5. Слоистый материал, включающий слой армирующего волокна, причем слой армирующего волокна включает волокна ПБО, покрытые оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином.

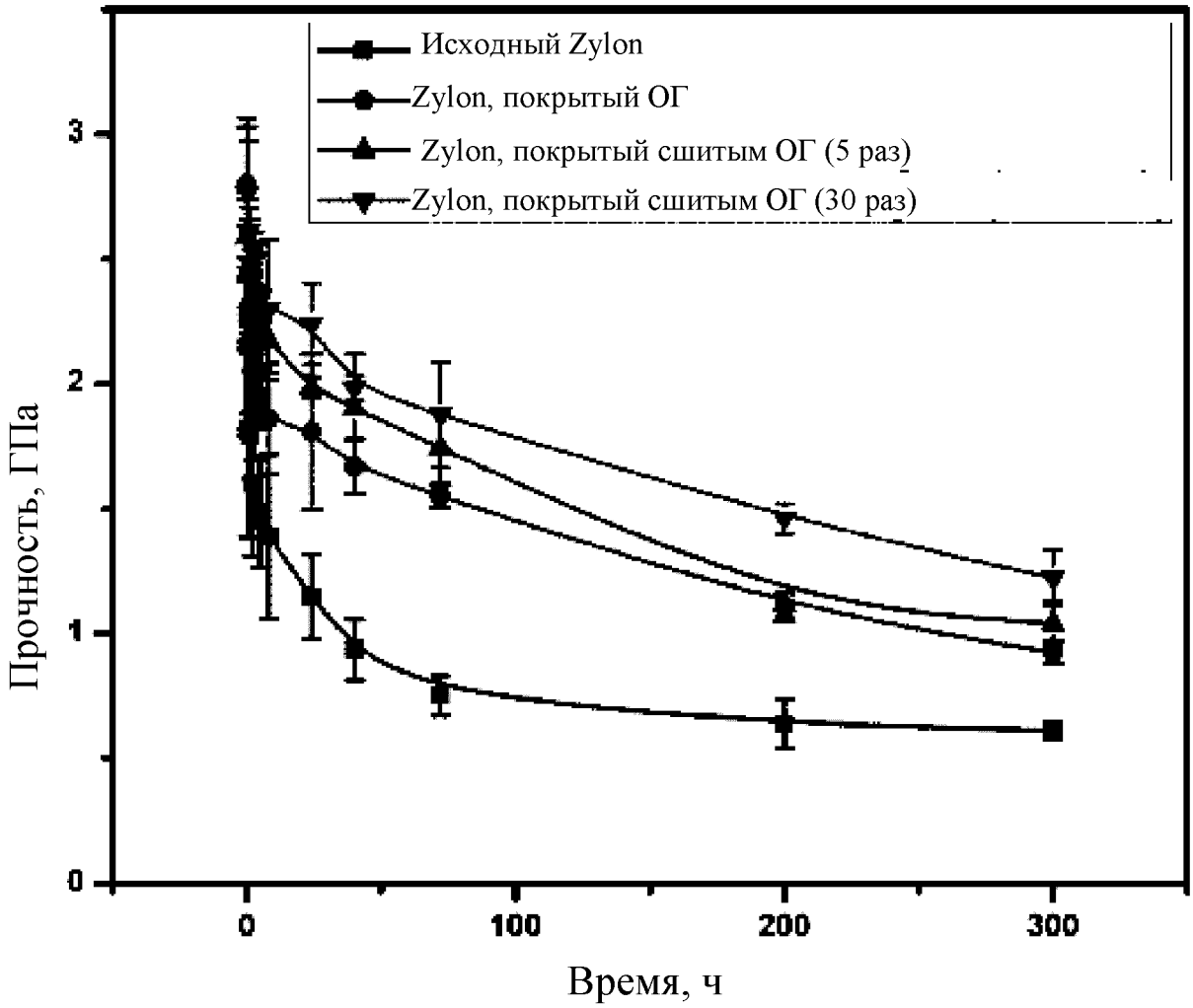
6. Корпус летательного аппарата, включающий слой волокна, причем слой волокна включает волокна ПБО, покрытые оксидом графена, который сшит глутаровым альдегидом и резорцином.

7. Транспортное средство легче воздуха, включающее корпус, причем корпус включает слоистый материал в качестве газового барьера и несущую конструкцию, причем слоистый материал включает слой армирующего волокна, причем слой армирующего волокна включает волокна ПБО, покрытые оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином.

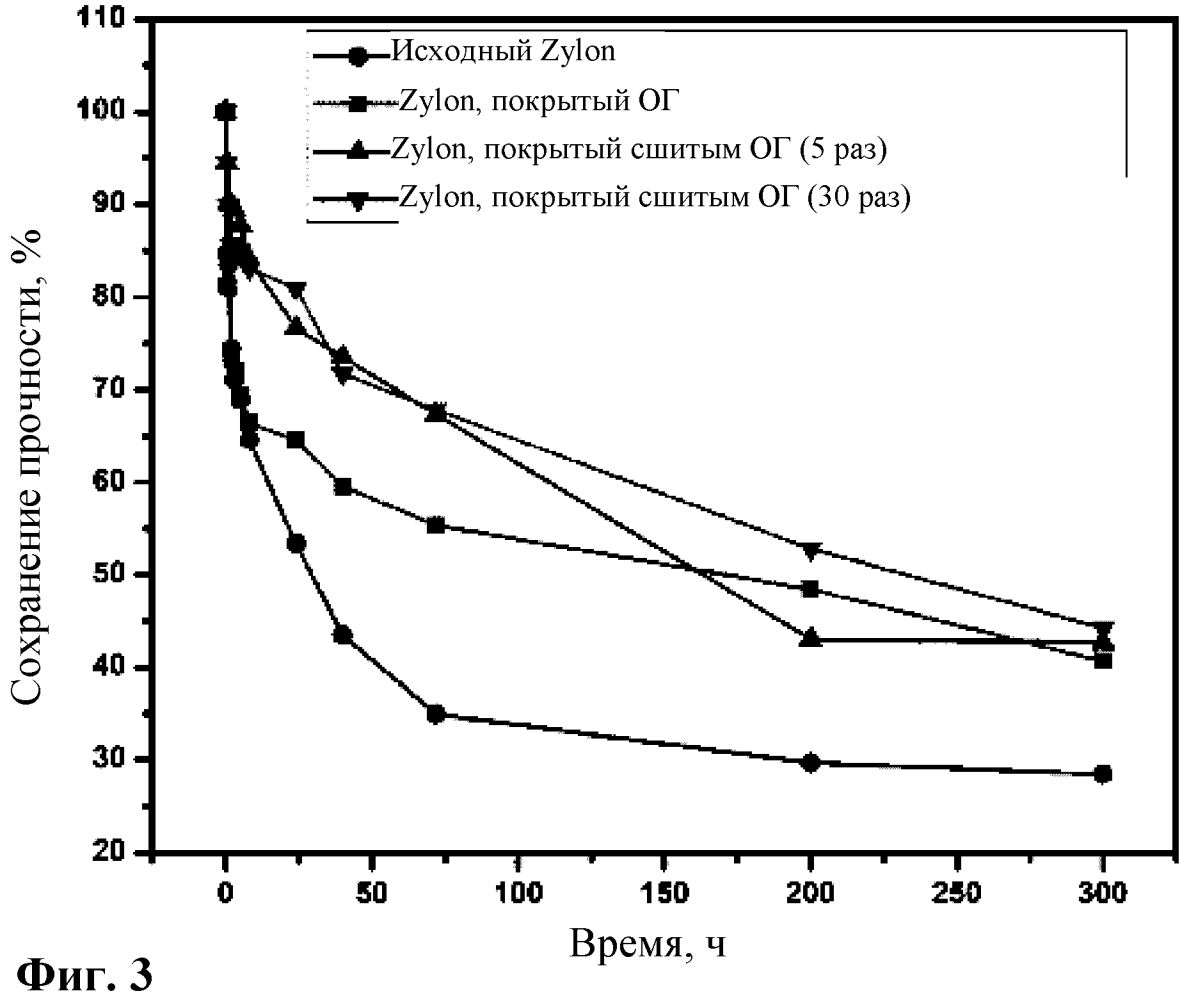
8. Использование волокон ПБО, покрытых оксидом графена, сшитым глутаровым альдегидом и резорцином, для уменьшения разложения волокон ПБО, вызванного воздействием света, УФ-излучения или химических реакций.


Сшитый ОГ
Пистолет-
распылитель
Впуск
воздуха
Материал для распыления
(ОГ/Суспензия из сшитого
ОГ)
Модифицированные
волокна Zylon
Исходные
волокна Zylon на предварительно
нагретой поверхности

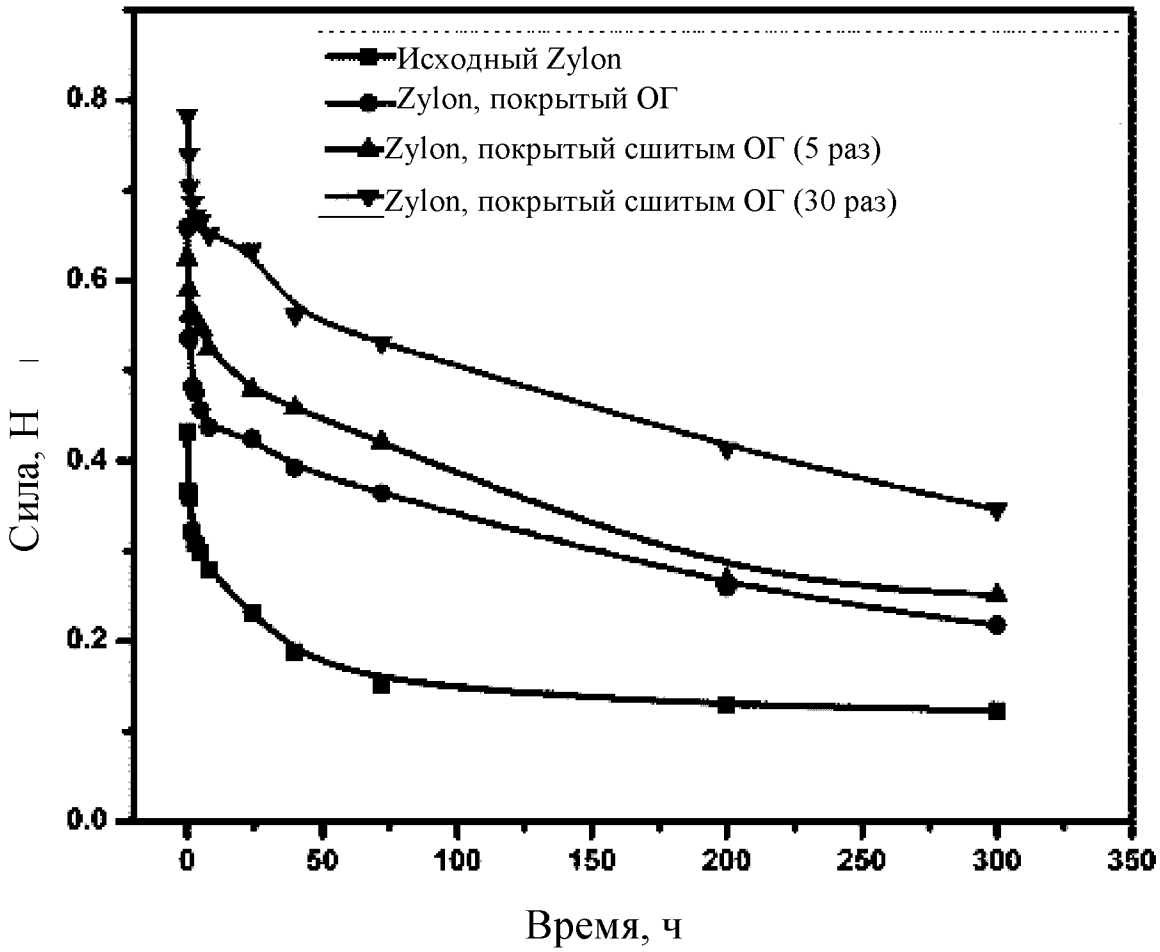
Фиг. 1


Исходный Zylon
Zylon, покрытый ОГ
Zylon, покрытый сшитым ОГ (5 раз)
Zylon, покрытый сшитым ОГ (30 раз)
Прочность, ГПа
0
1
2
3
0
100
200
300
Время, ч

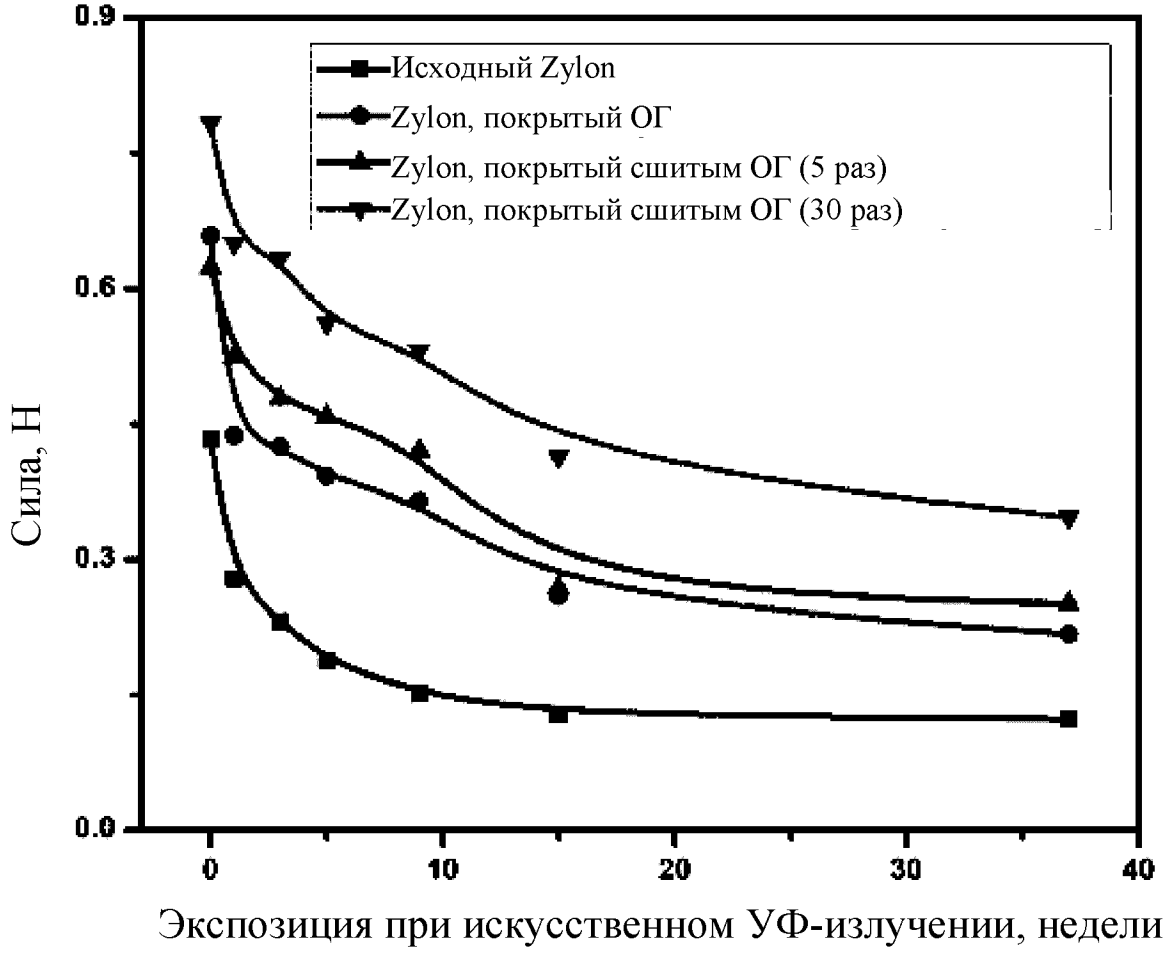
Фиг. 2


Исходный Zylon
Zylon, покрытый ОГ
Zylon, покрытый сшитым ОГ (5 раз)
Zylon, покрытый сшитым ОГ (30 раз)
Сохранение прочности, %
Время, ч
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
50
100
150
200
250
300

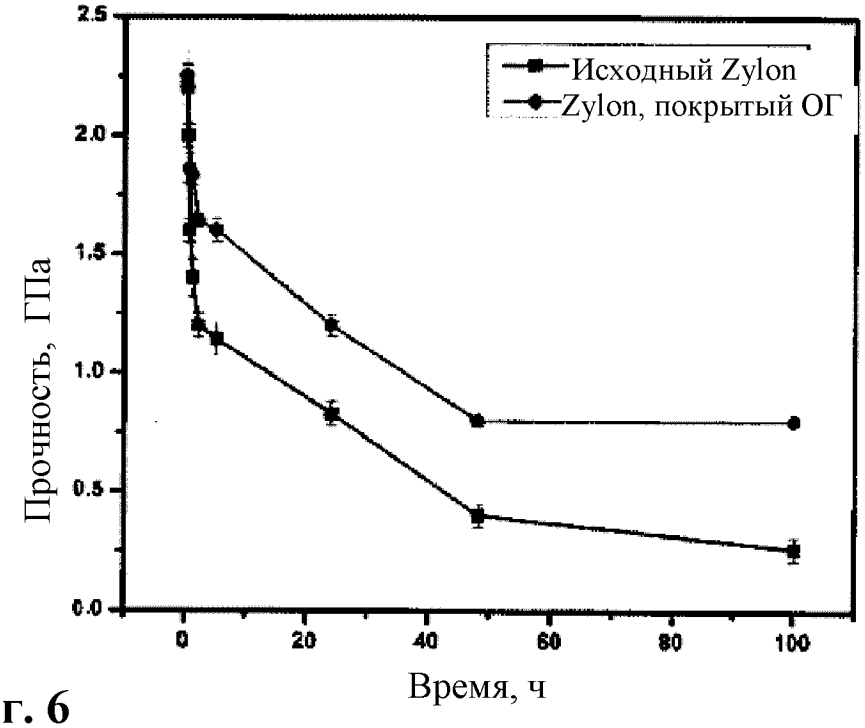
Фиг. 3


Исходный Zylon
Zylon, покрытый ОГ
Zylon, покрытый сшитым ОГ (5 раз)
Zylon, покрытый сшитым ОГ (30 раз)
Сила, Н
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
0
50
100
150
200
250
300
350
Время, ч

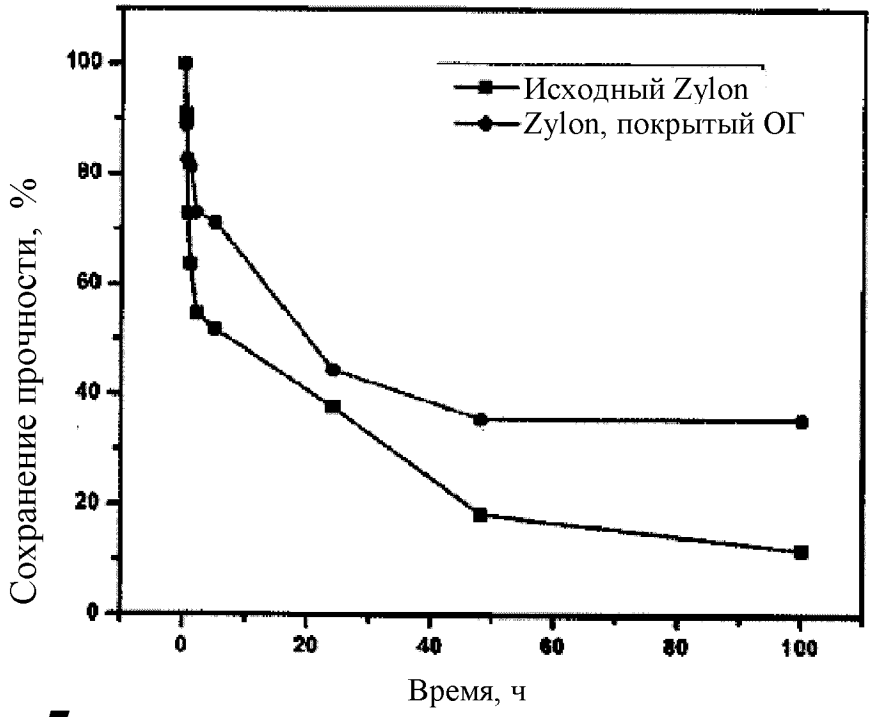
Фиг. 4


Исходный Zylon
Zylon, покрытый ОГ
Zylon, покрытый сшитым ОГ (5 раз)
Zylon, покрытый сшитым ОГ (30 раз)
Сила, Н
0.9
0.6
0.3
0.0
0
10
20
30
40
Экспозиция при искусственном УФ-излучении, недели

Фиг. 5


Исходный Zylon
Zylon, покрытый ОГ
Прочность, ГПа
Время, ч
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
20
40
60
80
100

Фиг. 6


Исходный Zylon
Zylon, покрытый ОГ
Сохранение прочности, %
Время, ч
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100

Фиг. 7