



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **425368**

(51) Int.Cl.

D06M 11/73 (2006.01)

D06M 11/79 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **25.04.2018**

(54)

Ciecz zagęszczana ścinaniem

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.11.2019 BUP 23/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

02.11.2021 WUP 31/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PAULINA NAKONIECZNA, Warszawa, PL

MARCIN LEONOWICZ, Warszawa, PL

ŁUKASZ WIERZBICKI, Ciechanów, PL

GABRIEL ROKICKI, Warszawa, PL

MIKOŁAJ SZAFRAN, Piaseczno, PL

AGNIESZKA ANTOSIK, Nidzica, PL

PAWEŁ FALKOWSKI, Warszawa, PL

RADOSŁAW ŻUROWSKI, Warszawa, PL

MAŁGORZATA GŁUSZEK, Warszawa, PL

MARCIN KACZOROWSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Piotr Godlewski

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ciecz zagęszczana ścinaniem na bazie glikolu oraz krzemionki, z dodatkiem nanocząstek. Zawiesiny takie są stosowane np. w impregnacji tkanin wysokowytrzymałych oraz jako składnik kompozytów silikonowych absorbujących siłę uderzenia.

Ciecze zagęszczane ścinaniem – często nazywane dylatancyjnymi – są płynami nienewtonowskimi o szczególnych właściwościach związanych z odpowiedzią na gwałtowne uderzenie [Haris A., Lee H.P., Tay T.E., Tan V.B.C., Shear thickening fluid impregnated ballistic fabric composites for shock wave mitigation, *International Journal of Impact Engineering* 2015, 80, 143–151.]. Ich unikalne właściwości wynikają z występującego efektu dylatancyjnego, czyli zagęszczania poprzez ścinanie, kiedy to rosnąca szybkość ścinania cieczy powoduje wzrost lepkości układu. Przy niższych szybkościach ścinania ciecz dylatancyjna ma niską lepkość, natomiast po przekroczeniu krytycznej wartości szybkości ścinania dochodzi do gwałtownego wzrostu lepkości. Ciecze zagęszczane ścinaniem posiadają dobrą zdolność do pochłaniania energii uderzenia i są scharakteryzowane jako materiał o bardzo dobrych właściwościach ochronnych [Zhou H., Yan L., Jiang W., Xuan S., Gong X., Shear thickening fluid-based energy-free damper: Design and dynamic characteristics, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 2016, 27(2), 208–220]. Ponadto, kompozyty na bazie cieczy dylatancyjnych cechują się wysoką elastycznością. Dzięki temu układ doskonale dopasowuje się do chronionej powierzchni, a w przypadku nagłego uderzenia lepkość cieczy wzrasta znacząco zwiększając poziom ochrony.

Najczęściej do wytwarzania układów zagęszczanych ścinaniem stosuje się proszki ceramiczne i organiczne ciecze dyspergujące, zwykle glikole polipropylenowe i polietylenowe lub wodę. W układach wodnych proszek szybko sedymentuje i łatwo tworzy twarde osady. W przypadku użycia glikoli uzyskuje się zawiesiny dość stabilne w czasie. Wśród proszków ceramicznych w literaturze naukowej i patentowej przede wszystkim wyróżnia się krzemionkę nano- i mikrometryczną.

Ciecze zagęszczane ścinaniem mogą być modyfikowane różnymi napełniaczami, dzięki czemu można kontrolować zarówno ich właściwości reologiczne, jak i zdolność do absorpcji siły uderzenia. Znane są, przykładowo, ciecze dylatancyjne na bazie krzemionki modyfikowane polimerowymi mikrosferami ekspandowanymi gazem w polskim opisie patentowym (PL228678) lub proszkiem haloizytu w polskim opisie patentowym (PL226615).

Dotychczas największym problemem w stosowaniu cieczy zagęszczanych ścinaniem jest uzyskanie wysokiej lepkości początkowej. Zbyt niska lepkość początkowa utrudnia stabilne umiejscowienie cieczy. Kolejnym problemem jest uzyskanie wysokiej maksymalnej wartości lepkości podczas gwałtownego uderzenia.

W dobie popularyzacji nanotechnologii, w której pokłada się nadzieję na poprawę jakości życia i rozwoju nauki, modyfikacje nanododatki wyznaczają kierunek prowadzenia badań. Nanomateriały, zdefiniowane jako materiały posiadające co najmniej jeden wymiar nie przekraczający 100 nm lub którego struktura powierzchniowa mieści się w nanoskali, obejmują wiele rodzajów materiałów: od ceramiki i metali, przez materiały kompozytowe. Nanomateriały posiadają wytrzymałość nieosiągalną dotychczas dla materiałów mikrometrycznych.

Nanorurki węglowe, dzięki posiadanym właściwościom elektrycznym, cieplnym oraz wytrzymałościowym, są materiałem stosowanym w wielu dziedzinach. Nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes, CNT) łączą w sobie minimalizację wymiarów wraz z unikalnymi właściwościami; znajdują zastosowanie jako markery wykorzystywane w biomedycynie czy jako nośniki leków. Dodatkowo są stosowane jako składnik kompozytów, ponieważ ich dodatek poprawia nie tylko przewodnictwo elektryczne i termiczne kompozytu, ale także jego właściwości wytrzymałościowe. Ze względu na budowę nanorurek węglowych, a konkretnie ze względu na liczbę warstw składających się na budowę pojedynczej nanorurki można podzielić je na: jednościenne (SWCNT), dwuścienne (DWCNT) oraz wielościenne (MWCNT). Jednościenne nanorurki węglowe posiadają w swojej strukturze płaszczyznę grafenu, dwuścienne dwie płaszczyzny, natomiast wielościenne są zbudowane z wielu zwiniętych, współosiowych płaszczyzn. Wzrost liczby płaszczyzn wchodzących w strukturę nanorurki powoduje wzrost sztywności oraz wytrzymałości nanorurek.

Dla cieczy zagęszczanych ścinaniem istotna jest możliwość osiągnięcia odpowiedniej i równomiernej dyspersji nanocząstek. W przypadku nanorurek wytworzenie równomiernej dyspersji może stanowić problem, ponieważ charakteryzują się one wysokim współczynnikiem kształtu oraz dużą powierzchnią właściwą, przez co mają tendencję do łączenia się w aglomeraty.

Ciecz zagęszczana ścinaniem, w której krzemionka jest zdyspergowana w ciekłym związku organicznym, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera mieszaninę nanokrzymionki i wielościennych nanorurek węglowych, przy czym udział krzymionki wynosi od 10% do 75% obj. w stosunku do objętości całej masy cieczy, a całkowite stężenie wielościennych nanorurek węglowych w masie wynosi od 0,01 do 3,0% obj. Stosuje się nanorurki o czystości powyżej 70%, o gęstości od 0,06 do 5 g/cm³, średnicy od 1 do 50 nm, długości od 0,1 do 120 μm.

Korzystnie wielościenne nanorurki węglowe posiadają czystość powyżej 90%, gęstość od 1,8 do 2,2 g/cm³, ich średnica korzystnie wynosi od 5 do 15 nm, a długość wynosi od 1 do 5 μm.

Korzystnie ciecz zawiera nanokrzymionkę o nominalnym średnim rozmiarze ziarna od 7 do 3000 nm.

Korzystnie ciecz jest wykonana na bazie glikolu i/lub poliglikolu, najkorzystniej poli(glikol propylenowy bądź eterowy).

Korzystnie stosuje się glikole polipropylenowe o masach cząsteczkowych molowych w zakresie od 200 do 12000 g/mol.

Ciecz według wynalazku otrzymuje się w ten sposób, że nanorurki węglowe dysperguje się w poli(glikolu propylenowym), po czym w tak otrzymanej zawieszynie dysperguje się nanokrzymionkę. Nanokrzymionka stabilizuje zdyspergowanie nanorurki, dzięki czemu wyeliminowany jest problem aglomeracji nanorurek w układzie.

W cieczy według wynalazku wykorzystano wielościenne nanorurki węglowe o określonych parametrach. Ten rodzaj nanonapełniacza w takiej ilości nie był dotychczas stosowany w celu otrzymania cieczy dylatacyjnych. Dodatek nanorurek węglowych powoduje wzrost zarówno lepkości początkowej, jak i maksymalnej wartości lepkości. Wartości te są niezwykle ważne dla cieczy zagęszczanych ścinaniem jako materiału do zastosowań w kategoriach absorpcji siły uderzenia. Dzięki dodatkowi nanorurek węglowych uzyskano ponad 5-krotny wzrost maksymalnej wartości lepkości oraz ponad 2-krotny wzrost lepkości początkowej, co daje szerokie możliwości zastosowań tych cieczy. Ponadto zwiększenie udziału nanorurek węglowych zaledwie o 0,2% powoduje poprawę zdolności do absorpcji siły uderzenia o około 3%. Nanorurki węglowe tworzą dodatkową warstwę pochłaniającą siłę uderzenia, co pozwala na wzrost konkurencyjności cieczy zagęszczanych ścinaniem w porównaniu do innych dostępnych materiałów o wysokich zdolnościach absorbujących. Dodatek nanorurek węglowych w niewielkim stopniu podwyższa gęstość cieczy zagęszczanej ścinaniem. Dzięki tej zmianie immobilizacja cieczy jest prostsza i pozwala na poszerzenie potencjalnych zastosowań.

Ciecz zagęszczana ścinaniem według wynalazku może być stosowana do impregnacji tkanin, dzianin i włóknin wysokowytrzymałych i innych. Wyszczególniając, ciecze zagęszczane ścinaniem modyfikowane nanorurkami węglowymi mogą znaleźć zastosowanie w różnych rodzajach ochraniaczy (takich jak kaski, nakolanniki, nałokietniki, rękawiczki dla rowerzystów), strojach ochronnych dla służb porządkowych (kamizelki dla policjantów, chroniące przed gwałtownym uderzeniem) czy jako pokrowce do telefonów komórkowych, zapobiegających ich zniszczeniu podczas upadku. Korzystnie ciecz według wynalazku umieszcza się w kieszeniach silikonowych, poliuretanowych lub polietylenowych.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania:

P r z y k ł a d 1

P1 – do 50 g glikolu propylenowego o średniej masie cząsteczkowej 2000 g/mol wolno dodano krzymionkę KE50 o średniej wielkości 50 nm i gęstości 1,89 g/cm³ w ilości 115,5 g, aż do uzyskania stężenia 55%. W celu ujednorodnienia gotową ciecz mieszano przez 1 godzinę w celu rozbicia aglomeratów krzymionki. Gęstość tak uzyskanej cieczy wyniosła 1,49 g/cm³. Zależność lepkości od szybkości ścinania takiej masy przedstawiono na Fig. 1.

P1_nanorurki węglowe – do 50 g glikolu propylenowego o średniej masie cząsteczkowej 2000 g/mol dodano wielościenne nanorurki węglowe NC7000, o czystości powyżej 90%, średnicy 9,5 nm, długości 1,5 μm, w ilości 0,26 g w celu uzyskania stężenia objętościowego 0,25%. Gęstość wyniosła 1 g/cm³. Do tak przygotowanej mieszaniny dodano krzymionkę KE50 w ilości 115,7 g w celu uzyskania stężenia 55% obj. w stosunku do całej mieszaniny. W celu ujednorodnienia gotową ciecz mieszano przez 1 godzinę w celu rozbicia aglomeratów krzymionki. Zależność lepkości od szybkości ścinania takiej masy przedstawiono na Fig. 1.

P r z y k ł a d 2

P2_nanorurki węglowe – do 50 g glikolu propylenowego o średniej masie cząsteczkowej 2000 g/mol dodano wielościenne nanorurki węglowe NC7000, o czystości powyżej 90%, średnicy wynosi 9,5 nm, długości 1,5 μm, w celu uzyskania stężenia objętościowego 0,05, 0,15 oraz 0,25%. Gęstość

mieszaniny wyniosła 1 g/cm^3 . Do tak przygotowanej mieszaniny dodano krzemionkę KE50 w celu uzyskania stężenia 55% obj. w stosunku do całej mieszaniny glikolu z nanorurkami. W celu ujednorodnienia gotową ciecz mieszano przez 1 godzinę w celu rozbicia aglomeratów nanorurek węglowych i krzemionki. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla różnych udziałów nanorurek węglowych przedstawiono na Fig. 2.

W przypadku przeprowadzonych wstępnych badań przykładowych cieczy bez nanododatku maksymalna wartość lepkości wyniosła $2128 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Dla tej samej cieczy dodatek nanorurek węglowych w ilości 0,5% wag. (0,27% obj.) wartość maksymalna lepkości $12213 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciecz zagęszczana ścinaniem, w której krzemionka jest zdyspergowana w ciekłym związku organicznym, **znamienna tym**, że zawiera mieszaninę nanokrzemionki i wielościennych nanorurek węglowych, w której udział krzemionki wynosi od 10% do 75% obj. w stosunku do objętości całej masy cieczy, a całkowite stężenie wielościennych nanorurek węglowych w masie wynosi od 0,01 do 3,0% obj., przy czym nanorurki mają czystość powyżej 70%, gęstość od $0,06$ do 5 g/cm^3 , średnicę od 1 do 50 nm, długość od 0,1 do 120 μm .
2. Ciecz według zastrz. 1, **znamienna tym**, że wielościenne nanorurki węglowe mają czystość powyżej 90%, gęstość od $1,8$ do $2,2 \text{ g/cm}^3$, średnicę od 5 do 15 nm, a długość od 1 do 5 μm .
3. Ciecz według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera nanokrzemionkę o nominalnym średnim rozmiarze ziarna od 7 do 3000 nm.
4. Ciecz według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ciekłym związkiem organicznym jest glikol i/lub poliglikol.
5. Ciecz według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ciekłym związkiem organicznym jest glikol poli-propylenowy o masie cząsteczkowej molowej w zakresie od 200 do 12000 g/mol.

Rysunki

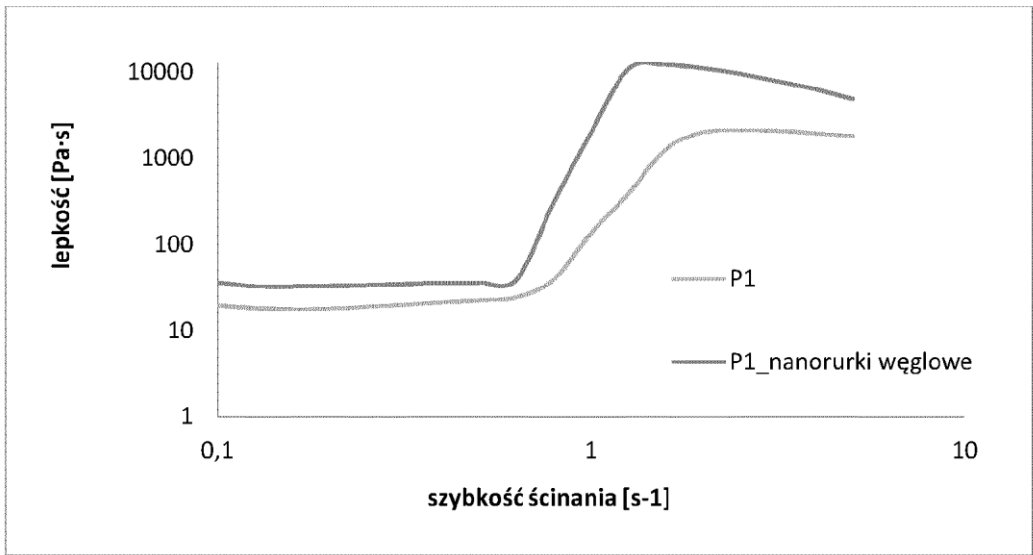


Fig. 1

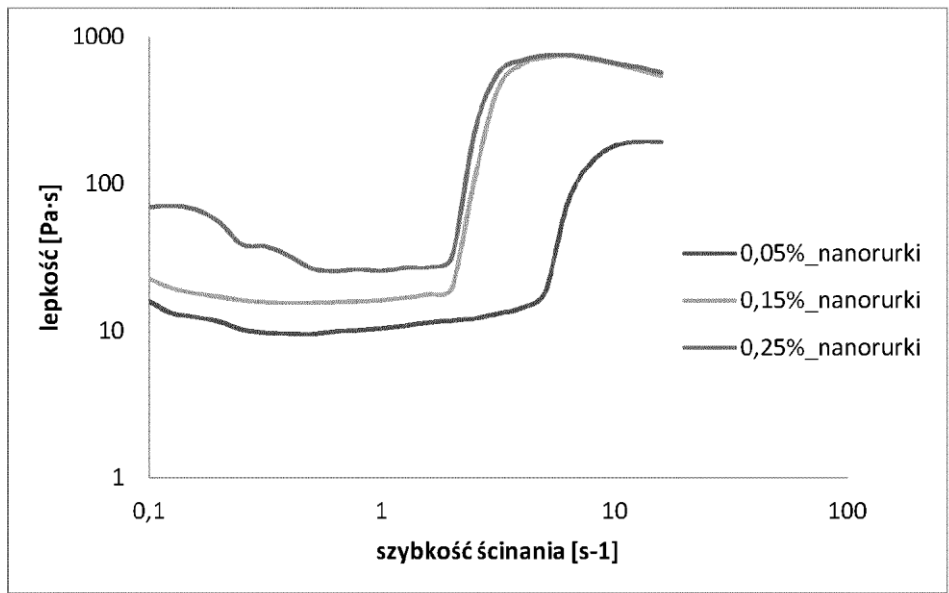


Fig. 2