



(51) МПК

B22F 9/24 (2006.01)*B22F 1/02* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013111807/02, 15.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.03.2013

(45) Опубликовано: 20.04.2014 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2455120 C1, 10.07.2012. RU 2358345
C2, 10.06.2009. RU 2405655 C2, 10.12.2010. WO
2009056401 A1, 07.05.2009. JP 2007069270 A,
22.03.2007

Адрес для переписки:

198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,
ФГУП "Ордена Ленина и ордена Трудового
Красного Знамени НИИ синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева",
Начальнику ИКЦ Осовецкой И.М.

(72) Автор(ы):

Емельянов Геннадий Анатольевич (RU),
Пурцеладзе Виталий Ираклиевич (RU),
Чернявский Григорий Геннадьевич (RU),
Родин Виктор Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева"
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой
металлургии, в частности к получению
модифицированных наночастиц железа. Может
использоваться для изготовления
магнитоуправляемых материалов/
магнитореологических жидкостей,
радиопоглощающих покрытий, уменьшающих
радиолокационную заметность объектов.
Полидисперсные наночастицы железа
обрабатывают фторорганическими

полисульфидами при нагревании в стандартном
реакторе в среде органического растворителя.
При этом используют фторорганический
полисульфид общей формулы: $R_f-(S)_m-R_f$ (I), где
 R_f представляет собой C_nF_{2n+1} , $n=1-10$, $m=2-3$ (А);
 $ClCF_2CH_2$, $m=2-3$ (Б); $CF_3OCFCICF_2$, $m=2-3$ (В).
Полученные модифицированные частицы не
склонны к агломерации, устойчивы к окислению
и обладают седиментационной устойчивостью. 1
з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)*B22F* 1/02 (2006.01)*B82Y* 30/00 (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013111807/02, 15.03.2013

(24) Effective date for property rights:
15.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 15.03.2013

(45) Date of publication: 20.04.2014 Bull. № 11

Mail address:

198035, Sankt-Peterburg, ul. Gapsal'skaja, 1, FGUP
"Ordена Lenina i ordena Trudovogo Krasnogo
Znameni NII sinteticheskogo kauchuka imeni
akademika S.V. Lebedeva", Nachal'niku IKTs
Osovetskoj I.M.

(72) Inventor(s):

Emel'janov Gennadij Anatol'evich (RU),
Purtseladze Vitalij Iraklievich (RU),
Chernjavskij Grigorij Gennad'evich (RU),
Rodin Viktor Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Ordена Lenina i ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni nauchno-issledovatel'skij
institut sinteticheskogo kauchuka imeni
akademika S.V. Lebedeva" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF MODIFIED IRON NANOPARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: polydisperse iron nanoparticles are processed with organofluoric polysulphides at heating in standard reactor in the medium of organic solvent. Note here that organofluoric polysulphide of general formula is used: $R_f(S)_m-R_f$ (I), where R_f represents

C_nF_{2n+1-} , $n=1-10$, $m=2-3$ (A); $ClCF_2CH_2-$, $m=2-3$ (B);
 $CF_3OCFCICF_2-$, $m=2-3$ (C).

EFFECT: nanoparticles not inclined to agglomeration and oxidation and feature sedimentation resistance.
2 cl, 1 dwg, 1 tbl, 5 ex

RU 2 513 332 C 1

RU 2 513 332 C 1

Изобретение относится к области нанотехнологии, в частности к способу получения модифицированных наночастиц железа, которые могут быть использованы в создании магнитоуправляемых материалов/магнитореологических жидкостей

(магнитожидкостные уплотнения, амортизаторы), радиопоглощающих покрытий, уменьшающих радиолокационную заметность (УРЗ) объектов, и других полимерных композиционных материалов на основе фторполимеров, обладающих такими преимуществами, как выдающаяся термо- и агрессивностойкость, масло- и бензостойкость, а также высокая гидрофобность и олеофобность.

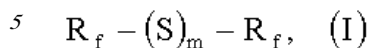
Известен способ получения модифицированных наночастиц металлов, в том числе железа, защищенных от окисления поверхностно-активным веществом катионного типа с противоионами галогенов [пат. РФ 2455120, опубл. 10.07.2012, В22F 9/24]. Однако данная модификация наночастиц металлов обеспечивает лишь защиту частиц от окисления кислородом воздуха, не защищая от влияния других агрессивных сред и агломерации. В результате низкая седиментационная устойчивость дисперсных систем на основе данных модифицированных наночастиц металлов не позволяет вводить их во фторированные полимерные матрицы.

Известен способ адсорбционной модификации карбонильного железа раствором гексадекантиола в этаноле в бескислородных условиях [Lee D.-W., Yu J.-H., Jang T., Kim B.-K. // J. Mater. Sci. Technol, 2010. V. 26. P.706]. В данном случае сорбционный характер связи молекул реагента-модификатора с поверхностью наночастиц железа придает стойкость к атмосферной коррозии, однако не обеспечивает удовлетворительной устойчивости к агрессивным средам. Кроме того, высокая склонность к агломерации значительно снижает область применения модифицированных таким способом наночастиц железа.

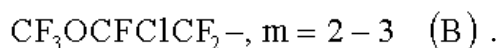
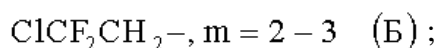
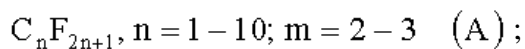
Наиболее близким аналогом по технической сущности и достигаемому результату является способ получения модифицированных наночастиц железа (НЧЖ), который заключается в разложении паров пентакарбонила железа в токе инертного газа с образованием высокодисперсных НЧЖ, которые в газовой фазе подвергаются обработке бис-(3,7-окса-перфтороктил)дисульфидом [Rodin V.M., Emelianov G.A., Vasileva E.S., Voznyakovskii A.P., Kim D.-Soo. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2008. V. 16. P.706]. Получаемые таким способом модифицированные НЧЖ обладают высокой стойкостью к окислению, седиментационной устойчивостью, пониженной склонностью к агломерации, что способствует введению их в поли- и перфторированные полимерные матрицы. Однако данный способ имеет ряд серьезных недостатков: процесс проводят в газовой фазе, требующей жестких высокотемпературных условий и сложного аппаратного оформления. Опытная установка включает в себя два испарителя с нагревателями для исходных компонентов, газопроводную систему, проточный вертикальный реактор трубчатого типа с двумя зонами нагрева (200-350°C), а также конденсационную камеру с охлаждающей системой. Кроме того, используемый фторорганический дисульфид - бис-(3,7-окса-перфтороктил) дисульфид, является труднодоступным соединением, а способ имеет низкую производительность (0,5 г в сутки модифицированных НЧЖ). Вышеуказанные недостатки не позволяют использовать его для расширенного лабораторного и серийного производства.

Технической задачей данного изобретения является разработка упрощенного способа получения высокодисперсных модифицированных НЧЖ, обладающих стойкостью к окислению, пониженной склонностью к агломерации и седиментационной устойчивостью.

Поставленная задача достигается тем, что обработку НЧЖ фторорганическим полисульфидом при нагревании проводят в среде органического растворителя с использованием в качестве фторорганического полисульфида соединений общей формулы:



где R_f :

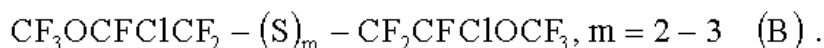
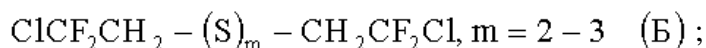
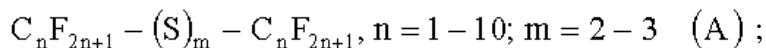


Сущность изобретения заключается в смешении при нагревании в стандартном реакторе, снабженном перемешивающим устройством, полидисперсных порошков НЧЖ с фторорганическими полисульфидами (I) в среде органического растворителя. При этом происходит разрыв сульфидной связи с образованием свободных фторрадикалов $R_f - S \bullet$, которыми и модифицируются НЧЖ. Модифицированные НЧЖ представляют собой структуру типа ядро - оболочка (рис.1).

Рис.1. Модель наночастицы железа, модифицированной фторорганическими полисульфидами.

В качестве исходных НЧЖ могут быть использованы порошки следующих марок НЧЖ, выпускаемые в промышленном масштабе: карбонильное радиотехническое Р-10 (ГОСТ 13610-79), карбонильное Пс (ГОСТ 13610-79), карбонильное техническое ЖКВ (ТУ 6-050210316-007-88).

При модификации использованы фторорганические полисульфиды, следующих структурных формул:



Количество фторорганического полисульфида, необходимого для обработки НЧЖ, определяется распределением частиц по размерам исходной партии порошков (метод динамического светорассеяния) и составляет от 3 до 30 м.ч. на 100 м.ч. НЧЖ.

В качестве органического растворителя могут быть использованы: третбутилметилловый эфир, четыреххлористый углерод, диметилформамид, диглим, гексан, метилфениловый эфир, этилфениловый эфир, хладон 113, хладон 114 В2, перфторметилдекалин, перфторметилциклогексан.

Способ модификации осуществляется смешением в металлическом реакторе в диапазоне температур 110-160°C в течение 2-3 часов НЧЖ и фторорганического полисульфида в среде растворителя. Наиболее предпочтителен температурный диапазон 120-130°C. Далее осуществляется вакуумная отгонка растворителя и сушка модифицированных НЧЖ, которые затем хранятся в пластиковой таре.

Получаемые таким способом модифицированные НЧЖ были исследованы на стойкость к окислению кислородом и другими агрессивными компонентами воздуха методом термо-гравиметрического анализа; на склонность к снижению агломерации методом динамического светорассеяния; на седиментационную устойчивость после обработки ультразвуком в поли- и перфторированных полимерных матрицах.

Пример 1

В реактор из нержавеющей стали объемом 0,2 л, снабженный мешалкой, двумя

5 вентильями, манометром, карманом для термопары, загружают в токе аргона 100 г НЧЖ марки Р-10 (средний диаметр частиц 3,5 мкм), вакуумируют и охлаждают до -40-50°C охлаждающей смесью этанол-азот. Далее в реактор подают 120 мл третбутилметилового эфира и 3 г полисульфида (Б, где m=2). Нагревают до 135°C и выдерживают при данной температуре 2 часа. Далее в токе аргона реакционную смесь выгружают из реактора, переносят ее в круглодонную колбу и осуществляют вакуумную отгонку растворителя и избыточного полисульфида. Затем производят сушку модифицированного НЧЖ при 5-7 мм рт.ст. и 150°C в течение 2 часов. В результате опыта получено 99 г модифицированного НЧЖ.

10 Полученный сухой модифицированный порошок НЧЖ переносится и хранится в заранее подготовленной, продутой аргоном пластиковой таре.

Пример 2

15 В реактор из нержавеющей стали объемом 0,2 л, снабженный мешалкой, двумя вентильями, манометром, карманом для термопары, загружают в токе аргона 150 г НЧЖ марки Пс (средний диаметр частиц 2,2 мкм), вакуумируют и охлаждают до -40-50°C охлаждающей смесью этанол-азот. Далее в реактор подают 120 мл хладона 113 и 7 г полисульфида (В, где m=3). Нагревают до 110°C и выдерживают при данной температуре 2,5 часа. Далее в токе аргона реакционную смесь выгружают из реактора, переносят ее в круглодонную колбу и осуществляют вакуумную отгонку растворителя и избыточного полисульфида. Затем производят сушку модифицированного НЧЖ при 7-10 мм рт.ст. и 160°C в течение 2 часов. В результате опыта получено 152 г модифицированного НЧЖ.

20 Полученный сухой модифицированный порошок НЧЖ переносится и хранится в заранее подготовленной, продутой аргоном пластиковой таре.

25 Пример 3.

В реактор из нержавеющей стали объемом 0,2 л, снабженный мешалкой, двумя вентильями, манометром, карманом для термопары, загружают в токе аргона 130 г НЧЖ марки ЖКВ (средний диаметр частиц 3 мкм), вакуумируют и охлаждают до -40-50°C охлаждающей смесью этанол-азот. Далее в реактор подают 150 мл этилфенилового эфира и 6,5 г полисульфида (А, где n=1, m=3). Нагревают до 160°C и выдерживают при 30 данной температуре 2 часа. Далее в токе аргона реакционную смесь выгружают из реактора, переносят ее в круглодонную колбу и осуществляют вакуумную отгонку растворителя и избыточного полисульфида. Затем производят сушку модифицированного НЧЖ при 5-7 мм рт.ст. и 150°C в течение 2 часов. В результате 35 опыта получено 129 г модифицированного НЧЖ.

Полученный сухой модифицированный порошок НЧЖ переносится и хранится в заранее подготовленной, продутой аргоном пластиковой таре.

Пример 4

40 В реактор из нержавеющей стали объемом 0,2 л, снабженный мешалкой, двумя вентильями, манометром, карманом для термопары, загружают в токе аргона 130 г НЧЖ марки ЖКВ (средний диаметр частиц 3 мкм), вакуумируют и охлаждают до -40-50°C охлаждающей смесью этанол-азот. Далее в реактор подают 140 мл метилфенилового эфира и 10 г полисульфида (А, где n=6, m=2). Нагревают до 140°C и выдерживают при данной температуре 2,5 часа. Далее в токе аргона реакционную смесь 45 выгружают из реактора, переносят ее в круглодонную колбу и осуществляют вакуумную отгонку растворителя и избыточного полисульфида. Затем производят сушку модифицированного НЧЖ при 5-7 мм рт.ст. и 155°C в течение 2 часов. В результате опыта получено 131 г модифицированного НЧЖ.

Полученный сухой модифицированный порошок НЧЖ переносится и хранится в заранее подготовленной, продутой аргоном пластиковой таре.

Пример 5

В реактор из нержавеющей стали объемом 0,2 л, снабженный мешалкой, двумя 5 вентилями, манометром, карманом для термодпары, загружают в токе аргона 110 г НЧЖ марки Р-10 (средний диаметр частиц 3,5 мкм), вакуумируют и охлаждают до -40-50°C охлаждающей смесью этанол-азот. Далее в реактор подают 130 мл хладона 114В2 и 13 г полисульфида (А, где $n=10$, $m=3$). Нагревают до 125°C и выдерживают при данной температуре 3 часа. Далее в токе аргона реакционную смесь выгружают из реактора, 10 переносят ее в круглодонную колбу и осуществляют вакуумную отгонку растворителя и избыточного полисульфида. Затем производят сушку модифицированного НЧЖ при 7-10 мм рт.ст. и 160°C в течение 2 часов. В результате опыта получено 113 г модифицированного НЧЖ.

Полученный сухой модифицированный порошок НЧЖ переносится и хранится в 15 заранее подготовленной, продутой аргоном пластиковой таре.

Исследования распределения размера исходных и модифицированных образцов НЧЖ проводились методом динамического светорассеяния на анализаторе ZetasizerNano. Данные распределения размера частиц по объему (пример 1-5) приведены в таблице 1.

Условия съемки: гидрированная кремнийорганическая жидкость (ГКЖ) - $\eta=1,28$ Пз, 20 $\varepsilon=2,55$; навеска образцов железа 0,1% (масс.) от ГКЖ, $n=1,425$; ультразвуковая обработка в течение 5 минут.

Таблица 1

№	Исходное НЧЖ			Модифицированное НЧЖ		
	Макс. 1, нм	Макс. 2, нм	Макс. 3, нм	Макс. 1, нм	Макс. 2, нм	Макс. 3, нм
1	3450 (86%)	1470 (7%)	770 (6%)	1850 (64%)	1050 (21%)	530 (11%)
2	2230 (89%)	1210 (6%)	820 (4%)	1250 (75%)	780 (17%)	470 (7%)
3	2970 (87%)	1750 (8%)	940 (3%)	1870 (69%)	970 (20%)	520 (9%)
4	2970 (87%)	1750 (8%)	940 (3%)	1830 (73%)	980 (19%)	480 (6%)
5	3450 (86%)	1470 (7%)	770 (6%)	1810 (68%)	1100 (18%)	510 (12%)

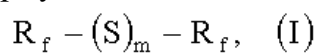
30 Как видно из данных, приведенных в таблице, размер частиц после модификации значительно уменьшается, что свидетельствует об отсутствии агломерации модифицированных НЧЖ.

Полученные в примерах (1-5) модифицированные НЧЖ были использованы в качестве наполнителя дисперсий для создания магнито-реологических жидкостей. Приготовление 35 дисперсии на основе модифицированных НЧЖ и поли- или перфторированной полимерной матрицы (например, фторсилоксанов или фторуглеродов) сводилось к замешиванию компонентов в низкооборотном диспергаторе и обработке ультразвуком. После этого на протяжении нескольких месяцев наблюдалась однородная дисперсия, которая не расслаивается и не теряет своих высоких магнитореологических свойств, 40 что подтверждает седиментационную устойчивость модифицированных НЧЖ в поли- или перфторированных полимерных матрицах.

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый способ технически прост, не требует специального оборудования, обладает высокой 45 производительностью, при этом получаемые модифицированные НЧЖ не склонны к агломерации, устойчивы к окислению, обладают седиментационной устойчивостью и могут быть использованы для введения в поли- и перфторированные полимерные матрицы.

Формула изобретения

1. Способ получения модифицированных наночастиц железа, включающий обработку наночастиц железа фторорганическими полисульфидами при нагревании, отличающийся тем, что процесс проводят в среде органического растворителя с использованием в качестве фторорганических полисульфидов соединений следующей структурной формулы:



где R_f представляет собой $C_nF_{2n+1}-$, $n=1-10$, $m=2-3$ (А); $ClCF_2CH_2-$, $m=2-3$ (Б); $CF_3OCFCICF_2-$, $m=2-3$ (В).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органических растворителей могут быть использованы: трет-бутилметиловый эфир, четыреххлористый углерод, диметилформамид, диглим, гексан, метилфениловый эфир, этилфениловый эфир, перфторметилдекалин, перфторметилциклогексан, хладон 113, хладон 114В2.

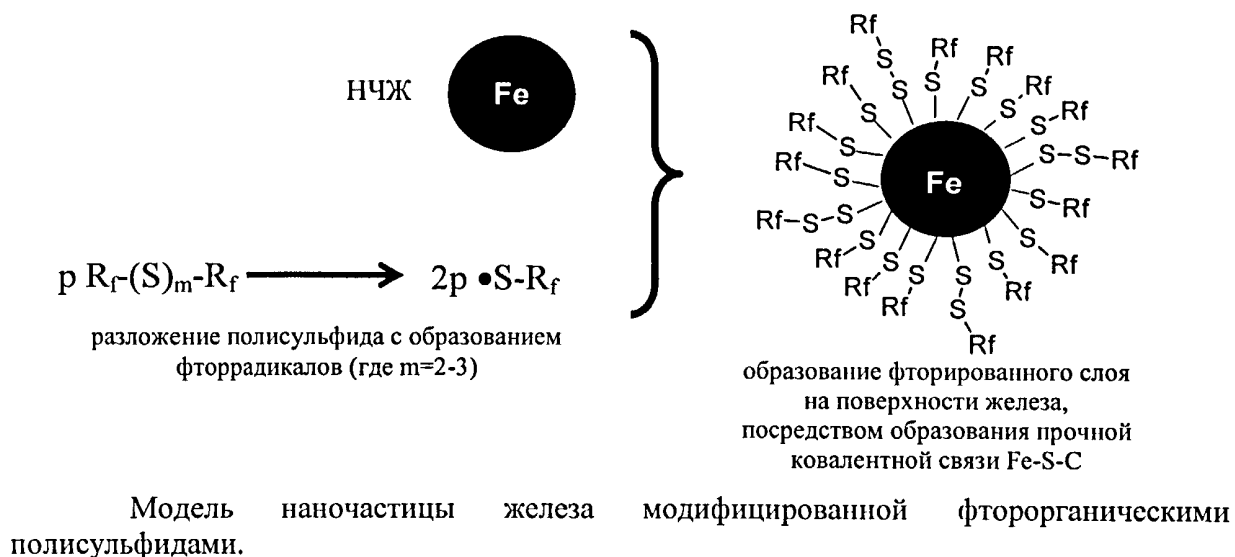


Рис.1