

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **021271**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.05.29

(21) Номер заявки
201201683

(22) Дата подачи заявки
2012.12.29

(51) Int. Cl. **B29C 70/00** (2006.01)
B29C 55/30 (2006.01)
B29C 69/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

(31) **2012133931**

(32) **2012.08.07**

(33) **RU**

(43) **2014.02.28**

(56) **RU-C2-2381905**
RU-C1-2009037
RU-C1-2170175
JP-A-S58205730

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ НАУЧНО-
ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
"УРАЛСПЕЦАРМАТУРА" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Зубков Вячеслав Дмитриевич,
Сарксян Вагаршак Борисович,
Ломакин Олег Геннадьевич,
Максимов Дмитрий Андреевич,
Бешлык Вячеслав Эдуардович,
Фролов Григорий Витальевич (RU)**

(74) Представитель:
Бутолина А.В. (RU)

(57) Изобретение относится к изготовлению профильных изделий из композиционных полимерных материалов. Повышение физико-механических свойств изделий достигается за счет приготовления связующего непосредственно перед процессом пропитки волокнистого наполнителя. Эпоксидно-новолачное связующее со среднечисленной молекулярной массой 300 у.е. и массовой долей эпоксидных групп 8-11 получают, загружая в вакуумный реактор продукт (10-28 мас.%), полученный эпоксидированием олигомера гидроксифенилена из алкилрезорцина, 47-80 мас.% диановой эпоксидной смолы и 10-25 мас.% модификатора, и проводя варку при температуре 60-250°C в течение 30-180 мин. Форму изделию придают протягиванием волокнистого наполнителя, пропитанного связующим и отвердителем, через сменную фильеру и спиральной намоткой на образовавшийся стержень усиливающего жгута.

021271 B1

021271 B1

Изобретение относится к изготовлению профильных изделий из композиционных полимерных материалов, может использоваться при получении арматуры периодического профиля для армирования строительных конструкций, применяемых в гражданском и дорожном строительстве. Профильные полые детали могут применяться для таких изделий, как подшипники, втулки, шайбы, опоры. Детали из профильного стеклопластика с высокой термостойкостью прямоугольного, круглого, квадратного, трапециевидного сечения могут применяться в электрических машинах, электротехническом оборудовании.

Известен способ изготовления длинномерных профильных изделий из композиционных материалов по патенту на изобретение РФ № 2336169, В29С 55/30, 2008. Способ включает ориентирование непрерывных армирующих волокон, нагрев полученного жгута, пропитку его связующим, формование профиля изделия путем протягивания жгута через обогреваемую фильеру, последующую продольно-поперечную обмотку и отверждение. Связующее дополнительно содержит трифениловый эфир фосфорной кислоты. Связующее на жгут наносят в псевдоожоженном состоянии. Недостатками являются невысокая стойкость к воздействию высоких температур, недостаточные физико-механические показатели.

Известен способ изготовления длинномерных профильных изделий из полимерных композиционных материалов по патенту РФ № 2009037, В29С 55/30, 1994. Способ включает пропитку связующим непрерывных армирующих волокон, формование профиля путем протяжки заготовки со спиральной навивкой через профилирующую фильеру, отверждение и снятие спиральной навивки. Периодический профиль изделия получается за счет вдавливания навивки в тело заготовки при прохождении через фильеру. После отверждения и снятия навивки на поверхности профиля остаются спиральные канавки. Недостатком является невозможность изготовления изделий с различной конфигурацией и невысокие физико-механические показатели.

В качестве ближайшего аналога заявляемому техническому решению выбрано изобретение по патенту РФ № 2381905, В32В 17/04, 2009. Способ изготовления стержня для армирования бетона включает термообработку волокнистого наполнителя, пропитку его полимерным связующим на основе эпоксидно-диановой смолы, протягивание через отжимное устройство, формование поперечного профиля стержня и отверждение связующего. Формование изделия осуществляют путем объединения нитей в единый стержень и спиральной намоткой на него обмоточного жгута из скрученных нитей. Отверждение проводят в режиме ступенчатого нагрева протягиванием отформованного стержня через три термокамеры соответственно при температурах 145-150°C, 190-200°C, 145-150°C. Скорость протягивания составляет 0,055-0,067 м/с. Недостатками являются длительность процесса изготовления изделия, недостаточная его прочность, невозможность получения изделий с различной формой поперечного сечения.

Технической задачей заявляемого изобретения является улучшение эксплуатационных свойств изделий.

Технический результат заключается в повышении физико-механических свойств изделий, степени полимеризации связующего и в расширении диапазона возможных конфигураций изделий.

Технический результат достигается за счет того, что в способе изготовления изделий из композиционного материала, включающем термообработку волокнистого наполнителя, пропитку его полимерным связующим на основе диановой эпоксидной смолы и отвердителем, протягивание через отжимное устройство, формование формы изделия, отверждение, согласно изобретению, предварительно изготавливают эпоксидно-новолачное связующее со среднечисленной молекулярной массой 300 у.е. и массовой долей эпоксидных групп 8-11, загружая в вакуумный реактор 10-28 мас.% продукта, являющегося структурирующим агентом (для адгезивной системы), полученного эпоксидированием олигомера гидроксифенилена из алкилрезорцина со степенью поликонденсации $n=0-2$ при температуре 180-250°C, 47-80 мас.% диановой эпоксидной смолы и 10-25 мас.% модификатора (алкилфенилглицидиловый эфир), проводят смешение компонентов и варку при температуре 60-250°C в течение 30-180 мин, в полученную смесь вводят отвердитель, форму изделию придают протягиванием волокнистого наполнителя, пропитанного связующим и отвердителем, через сменную фильеру и спиральной намоткой на образовавшийся стержень усиливающего жгута, пропитанного связующим и отвердителем, отверждение проводят в режиме ступенчатого нагрева, протягивая сформованное изделие через термокамеры со скоростью 1,5-6 м/мин при температурах 80-100°C, 100-120°C, 120-150°C, затем остужают естественным способом.

Технический результат обеспечивается тем, что в процесс изготовления изделий включено предварительное изготовление связующего в вакуумном реакторе. Состав, загружаемый в вакуумный реактор, содержит 10-28 мас.% продукта, полученного эпоксидированием олигомера гидроксифенилена из алкилрезорцина со степенью поликонденсации $n=0-2$ при температуре 180-250°C. Данный продукт выполняет роль структурирующего агента (адгезивной системой). Его введение приводит к структурированию полимерной матрицы связующего, придавая ей высокую прочность, минимальную усадку, устойчивость к температурным и химическим воздействиям. Наличие гидроксильных групп в эпоксидном связующем способствует хорошему сцеплению матрицы с минеральными стеклопластиковыми или углеродными волокнами и несущего стержня с волокном обмотки, что влияет на повышение прочности конечного композиционного изделия. Таким образом, высокая прочность изделия обеспечивается как повышением прочности полимерной матрицы связующего, так и волокнистого наполнителя. Кроме того, использование диановой эпоксидной смолы в сочетании с модификатором (алкилфенилглицидиловый эфир) и про-

дуктом, полученным эпексидированием олигомера гидроксифенилена из алкилрезорцина позволяет проводить варку смолы при температуре от 60 до 250°C, в то время как при обычных условиях диановую эпексидную смолу получают смешиванием при температуре 60°C. Повышение температуры в вакуумном реакторе позволяет повысить скорость процесса получения связующего с 24 ч до 30-180 мин, что также улучшает свойства изделия. Расширение диапазона возможных конфигураций изделий обеспечивается протягиванием волокнистого наполнителя через сменные фильеры. Форма поперечного сечения изделия определяется формой съемной фильеры. Прочность обеспечивается за счет применения двух способов формообразования - протягивания через фильеру и последующей спиральной намотки на получившийся стержень усиливающего жгута. Кроме того, физико-механические свойства изделия повышаются за счет разделения процессов формования и отверждения. Отверждение проводят в режиме ступенчатого нагрева и охлаждения, протягивая сформованное изделие через термокамеры. Скорость протягивания 1,5-6 м/мин. Оптимальная скорость протягивания, при которой обеспечиваются наилучшие физико-механические свойства изделия, составляет 4-6 м/мин. Температура печей, через которые последовательно протягивают изделие, 80-100°C, 100-120°C, 120-150°C. Оптимальные скорость протягивания и температурные интервалы ступенчатого нагрева и охлаждения для изготовления изделий с применением указанного эпексидно-новолачного связующего определены экспериментально.

Способ изготовления изделий из композиционного материала осуществляют следующим образом.

В вакуумный реактор загружают расчетное количество эпексидной диановой смолы, модификатора и структурирующего агента (адгезивной системы) - продукта эпексидирования олигомера гидроксифенилена из алкилрезорцина. В качестве модификатора используют алкилфенилглицидиловый эфир. Варку компонентов производят при температуре 60-250°C в течение 30-180 мин. Затем содержимое реактора остужают естественным образом. Проводят отбор пробы для определения следующих параметров: вязкость, массовая доля нелетучих веществ, содержание эпексидных групп. Значения заносят в паспорт на данную партию смолы. Затем в приготовленную смолу вводят расчетное количество отвердителя, тщательно перемешивают и дозатором подают ванну пропитывания армирующих волокон. Далее ровинг или нити из базальтового или углеродного материала или циркониевого стекла, взятые в расчетном количестве, подают в камеру отжига. Подвергают термообработке при температуре 100-250°C до полного удаления замасливателя и влаги. Затем нити и жгуты поступают в пропиточную ванну, где происходит смачивание ровинга или нитей до оптимального соотношения, которое составляет 16-20% от массы ровинга или нитей. Предварительно формуют тело стержня, протягивая нити и жгуты через отжимное устройство. Излишки связующего отжимаются обратно в ванну пропитывания. Далее пропитанные нити и жгуты протягивают через формирующую сменную фильеру, где заготовка изделия формируется по заранее заданной форме, определяемой формой отверстия данной сменной фильеры. Протягивание ровинга и нитей осуществляют посредством тянущего устройства. Объединяют усиливающие жгуты и нити в единое изделие, проводя угловую тангенциальную спиральную обмотку образовавшегося стержня усиливающим жгутом. Обмотку также осуществляют стеклянными, базальтовыми, углеродными нитями или нитями из циркониевого стекла или жгутом с диаметром 1-5 мм и шагом оплетки 1-15 мм, скрученным из этих нитей. Затем стержень с получившейся окончательной конфигурацией протягивают через термокамеры, где происходит отверждение заготовки в режиме ступенчатого нагрева при температуре 80-100°C, 100-120°C, 120-150°C. Скорость протягивания 1,5-6 м/мин в зависимости от диаметра и конфигурации изделия. Затем остужают естественным способом. Далее автоматически осуществляют нарезку готовой продукции. Стержень нарезают на отрезки необходимой длины в виде изделий различных форм поперечного сечения, таких как прямоугольной, трапецеидальной, круглой, полукруглой, сегментной. Внешний вид изделия представляет собой детали определенной формы с периодическим профилем за счет угловой тангенциальной намотки с заданным шагом, с ровной блестящей поверхностью без трещин и сколов.

При использовании связующего предлагаемого состава, изготовленного непосредственно перед процессом пропитки, при указанном тепловом режиме и при указанной скорости отверждения происходит более полная полимеризация связующего в составе композиции не менее 100±0,2%.

Изделия, полученные описанным способом, обладают повышенными физико-механическими свойствами. Разрушающее напряжение при растяжении арматуры составляет на ровинге из стекла "Е" не менее 1500 МПа, из ровинга на базальтовом стекле - не менее 1660 МПа, модуль упругости соответственно составляет не менее 75 ГПа и не менее 90 ГПа, водопоглощение - 0,3 мас.%, термоустойчивость - 250°C.

Таким образом, изобретение позволяет значительно улучшить свойства изделий из композиционных полимерных материалов и расширить диапазон получаемых конфигураций, что повышает эксплуатационные свойства изделий и открывает новые сферы применения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ изготовления изделия из композиционного материала, включающий термообработку волокнистого наполнителя, пропитку его полимерным связующим на основе диановой эпоксидной смолы и отвердителя, протягивание через отжимное устройство, формирование формы изделия, отверждение, отличающийся тем, что предварительно изготавливают эпоксидно-новолачное связующее со среднечисленной молекулярной массой 300 у.е. и массовой долей эпоксидных групп 8-11, для этого загружают в вакуумный реактор 10-28 мас.% продукта, полученного эпоксидированием олигомера гидроксифенилена из алкилрезорцина, 47-80 мас.% диановой эпоксидной смолы и 10-25 мас.% модификатора, проводят смешение компонентов и варку при температуре 60-250°C в течение 30-180 мин, в полученную смесь вводят отвердитель, форму изделия придают протягиванием волокнистого наполнителя, пропитанного связующим и отвердителем, через сменную фильеру с последующей спиральной намоткой на образовавшийся стержень усиливающего жгута, пропитанного связующим и отвердителем, отверждение проводят в режиме ступенчатого нагрева, протягивая сформованное изделие через термокамеры со скоростью 1,5-6 м/мин при температурах 80-100°C, 100-120°C, 120-150°C.

