

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234904**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417422**

(22) Data zgłoszenia: **03.06.2016**

(51) Int.Cl.

B32B 27/02 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B32B 3/24 (2006.01)

(54) **Komponent do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych,
zbrojonych wysokowytrzymałym grafenem metalurgicznym
oraz sposób wytwarzania tego komponentu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

18.05.2020 WUP 05/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ENGINEO SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Przasnysz, PL
ADVANCED GRAPHENE PRODUCTS
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Zielona Góra, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PIOTR KULA, Łódź, PL
PIOTR NIEDZIELSKI, Dobra Nowiny, PL
WITOLD SZYMAŃSKI, Łódź, PL
ANGELIKA MICHALSKA, Żychlin, PL
MICHAŁ SZLACHETKA, Przasnysz, PL
MACIEJ GAŁĄZKA, Świebodzin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Igor Sawicki

PL 234904 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest komponent do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych, zbrojonych wysokowytrzymałym grafenem metalurgicznym oraz sposób wytwarzania tego komponentu, zwłaszcza do zastosowania w budownictwie, w technice lotniczej i astronautyce, w przemyśle środków transportu kołowego i szynowego, w produkcji części maszyn i urządzeń, sprzętu sportowego itp.

Z opisu US2013/0090193 znana jest koncepcja wykorzystania kompozytu z matrycą polimerową, zbrojonego włóknami węglowymi oraz grafenem do konstrukcji sprzętu sportowego, a w szczególności rakiety tenisowej. W rozwiązaniu tym, grafen jest stosowany w postaci płatków lub cząstek jako napełniacz matrycy polimerowej lub/i jako międzywarstwa materiału grafenowego w postaci płatów jedno i wielowarstwowych albo papieru grafenowego, wprowadzana pomiędzy kolejne warstwy prepregów. Sposób wykonania takiego zbrojenia jest czasochłonny i związany z dość dużymi kosztami.

Z literatury znany jest kompozyt zbrojony włóknem węglowym z matrycą z żywicy epoksydowej napełnionej tlenkiem grafenu (A. Ashori, H. Rahmani, R. Bahrami, Preparation and characterization of functionalized grapheme oxide/carbon fiber/epoxy nanocomposites, *Polymer Testing* 48 (2015) 82–88). Znane są również doniesienia o wszczepianiu tlenku grafenu do włókien węglowych (R.L. Zhang, B. Gao, Q.H. Ma, J. Zhang, H.Z. Cui, L. Liu, Directly grafting graphene oxide onto carbon fiber and the effect on the mechanical properties of carbon fiber composites, *Materials and Design* 93 (2016) 364–369), o wykorzystaniu pianki polimerowej jako napełniacza w kompozytach włóknistych (Y.-H. Zhao, Y.-F. Zhang, S.-L. Bai, X.-W. Yuan, Carbon fibre/graphene foam/polymer composites with enhanced mechanical and thermal properties, *Composites Part B* 94 (2016) 102–108), a także o wykorzystaniu nanorurek węglowych jako napełniacza w kompozytach epoksydowo-włóknistych (E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T.-W. Chou, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites, *Langmuir* 2007, 23, 3970–3974).

Ze zgłoszenia patentowego US2015079340A1 znany jest wielowarstwowy panel kompozytowy, czyli finalny wyrób w postaci materiału konstrukcyjnego lub funkcjonalnego o ostatecznie ukształtowanych właściwościach, w którym fazą zbrojącą jest grafen wielkopowierzchniowy (LAG). Według opisu US2015079340A1 LAG posiada nanoperforację o wymiarach od 0,5 nm do 500 nm, korzystnie od 1 nm do 200 nm w celu wywołania nanozdefektowania krawędziowego umożliwiającego funkcjonalizację krawędzi i przez to tworzenie wiązań kowalencyjnych z matrycą polimerową, niemniej o nanometrycznym, czyli praktycznie punktowym wymiarze poprzecznym, który determinuje bardzo niską wytrzymałość takiego połączenia.

Opisany w US2015079340A1 panel kompozytowy zawiera trzy materiały: osnowę polimerową, warstwę lub warstwy LAG oraz opcjonalnie dodatkowe elementy. Powszechnie wiadomo, że materiały kompozytowe o charakterze laminatu (a obecność grafenu wielkopowierzchniowego LAG zdecydowanie wskazuje na taki rodzaj kompozytu) zawierają od kilku do kilkudziesięciu sekwencji wymienionych powyżej trzech rodzajów materiałów bazowych (tj. osnowy polimerowej, warstwy lub warstw LAG oraz opcjonalnie dodatkowych elementów) tworzących panel. Zgodnie z Fig. 2 US2015079340A1 panel kompozytowy 30 zawiera liczne warstwy materiału 40, a każda z warstw materiały zawiera polimerowy materiał matrycowy 50 [0015].

Opisana w US2015079340A1 struktura panelu kompozytowego wskazuje, że warstwa wielkopowierzchniowego grafenu zanurzona jest w warstwie materiału. Zanurzenie warstwy wielkopowierzchniowego grafenu w warstwie materiału powoduje, że obie strony arkusza grafenu wielkopowierzchniowego LAG mają styk z polimerową matrycą. Wyklucza to możliwość bezpośredniego styku LAG z opcjonalnymi innymi składnikami panelu np. włóknami zbrojącymi.

Dodatkowo opisana w US2015079340A1 warstwa LAG zawiera nanoperforacje (o wymiarach od 0,5 nm do 500 nm). Wadą zastosowania nanoperforacji jest brak możliwości tworzenia mostów polimerowych podczas wytwarzania kompozytów, stanowiących istotne wzmocnienie laminatu w kierunku poprzecznym do jego struktury warstwowej.

Z opisu CN105161803A znana jest powierzchnia selektywna zawierająca między innymi warstwę folii grafenowej o grubości od 10 do 100 μm , zawierającej system otworów o kształcie okręgu. Aczkolwiek z uwagi na przedział grubości folii grafenowej nie jest to ani grafen monowarstwowy (o grubość 0,35 nm) ani wielowarstwowy (5 warstw to max ok. 2 nm). Zatem zastosowana folia grafenowa będąca materiałem trójwymiarowym (z uwagi na przedział grubości), może zawierać różne morfologiczne formy grafenu – np. sprasowany grafen płatkowy.

Tym samym, z uwagi na strukturę tej folii, a w konsekwencji jej niską wytrzymałość względną na jednostkę przekroju, nie ma możliwości zastosowania folii grafenowej opisanej w CN105161803A do wytworzenia komponentu do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych, zbrojonych wysokowytrzymałym grafenem metalurgicznym.

Z opisów patentowych US 9,284,640 B2 oraz EP 13005122.0 znana jest metoda wytwarzania grafenu z ciekłego metalu. W metodzie tej grafen wytwarzany jest na wielowarstwowej matrycy formującej, której zewnętrzna warstwa ulega stopieniu podczas procesu technologicznego. Tak wytworzony grafen posiada niskozdefektowaną, monowarstwową strukturę quasimonokrystaliczną, co skutkuje wysoką wytrzymałością mechaniczną. Tak wytwarzany grafen nazywany jest grafenem metalurgicznym o wysokiej wytrzymałości HSMG (High Strength Metallurgical Graphene). Jest to quasimonokrystaliczny, mono lub lokalnie dwuwarstwowy materiał dwuwymiarowy o grubości nominalnej 0,35–0,7 nm.

Wadą tego sposobu wytwarzania grafenu jest dość złożony proces technologiczny transferu grafenu na docelowe podłoża funkcjonalne.

Poszukiwane są zatem alternatywne rozwiązania umożliwiające szybsze, bezpośrednio i bardziej efektywne sposoby wytwarzania włóknistych kompozytów zbrojonych grafenem.

Celem wynalazku jest odpowiednie opracowanie komponentów umożliwiających szybkie i sprawne wytwarzanie kompozytów zbrojonych grafenem, a także opracowanie sposobu wytwarzania takich komponentów.

Komponent do produkcji kompozytów warstwowych, zbrojonych wysokowytrzymałym grafenem metalurgicznym, w postaci prepregu z włókien węglowych, szklanych, metalowych, aramidowych lub ceramicznych, o włóknach splecionych lub jednokierunkowych, lub w postaci niespolimeryzowanej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, zawierający materiał grafenowy, charakteryzuje się tym, że powierzchnia komponentu w postaci jednej warstwy prepregu lub jednej cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, korzystnie żywicy epoksydowej, połączona jest, jednostronnie lub dwustronnie, z grafenem metalurgicznym, zawierającym system otworów o wymiarach od 0,01 do 1 mm.

Komponent stanowi wyłącznie jednowarstwowy prepreg (zestaw równoległych lub splecionych włókien nasyconych niespolimeryzowaną żywicą polimerową) lub jedną i tylko jedną cienką warstwę niespolimeryzowanej żywicy polimerowej, na które jedno lub dwustronnie naniesiono grafen metalurgiczny HSMG, zawierający miliperforacje.

Zatem, w komponencie według wynalazku, grafen metalurgiczny HSMG pokrywa jedno lub dwustronnie prepreg lub cienkowarstwową żywicę pozostając w styku z nimi tylko jedną stroną – nie jest zatopiony w nich (ang. embedded), a jedynie je pokrywa (ang. covers).

Korzystnie jest, gdy gęstość otworów zawiera się w przedziale od 1 do 100 na jeden cm^2 .

Korzystnie jest, gdy otwory mają kształt okręgów.

Korzystnie jest, gdy otwory mają kształt elips.

Korzystnie jest, gdy otwory mają kształt wielokątów.

Sposób wytwarzania komponentów do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych, zbrojonych wysokowytrzymałym grafenem metalurgicznym według wynalazku, charakteryzuje się tym, że połączenie komponentu w postaci prepregu lub cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, korzystnie żywicy epoksydowej, z grafenem metalurgicznym, znajdującym się na powierzchni perforowanej matrycy formującej, odbywa się poprzez obniżenie ciśnienia pod matrycą do zakresu 1–950 hPa na okres 5–300 s.

Korzystnie jest, gdy proces realizowany jest w zakresie temperatur 0 do $+30^\circ\text{C}$ w atmosferze suchego powietrza, azotu lub argonu.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość szybszego, tańszego i bardzo efektywnego wytwarzania komponentów do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych, zbrojonych grafenem.

Komponent do wytwarzania kompozytów warstwowych (zawierający jedynie dwie lub trzy warstwy – niespolimeryzowany prepreg lub folię polimerową spolimeryzowaną, częściowo pokryte jedno lub dwustronnie grafenem metalurgicznym o wysokiej wytrzymałości HSMG, według wynalazku jest półproduktem do wytwarzania kompozytów warstwowych – o nieukształtowanych ostatecznie właściwościach konstrukcyjnych i funkcjonalnych).

Rozwiązania według wynalazku mogą być w szczególności zastosowane jako materiały konstrukcyjne między innymi w budownictwie, w technice lotniczej i astronautyce, w przemyśle środków transportu kołowego i szynowego, w produkcji części maszyn, urządzeń i wyrobów.

Przedmiot wynalazku w nieograniczających przykładach wykonania przedstawiony został na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat ideowy podciśnieniowego układu do nakładania powłoki

nośnej na powierzchnię grafenu, fig. 2 przedstawia schemat ideowy rozmieszczenia otworów na matrycy formującej wraz z grafenem, fig. 3a przedstawia przykłady otworów wykonywanych w matrycy formującej oraz w grafenie: w kształcie okręgów (a), w kształcie elips (b), w kształcie wielokątów (c).

Komponent do produkcji kompozytów warstwowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że powierzchnia komponentu, w postaci warstwy prepregu włóknistego lub niespolimeryzowanej cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, połączona jest, jednostronnie lub dwustronnie, z grafenem metalurgicznym 2 o wysokiej wytrzymałości, z systemem otworów o wymiarach od 0,01 do 1 mm.

Komponenty do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych według wynalazku wytwarzane są przy pomocy podciśnieniowego układu, stanowiącego komorę 3 z umieszczoną w niej komorą podciśnieniową 4.

W pierwszym etapie realizacji sposobu według wynalazku, w wielowarstwowej metalicznej matrycy formującej 5, pokrytej grafenem metalurgicznym 2 o wysokiej wytrzymałości, wykonuje się system przelotowych otworów 6. Tak przygotowaną matrycę formującą 5 umieszcza się na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, wyposażonej w zawór dozujący 8, umożliwiający kontrolę atmosfery i temperatury tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Na matrycy formującej 5 umieszcza się kompozyt warstwowy 1 w postaci prepregu włóknistego lub niespolimeryzowanej cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego. Następnie, za pomocą systemu pompowego, zawierającego pompę próżniową 9 oraz co najmniej jeden zawór odcinający lub dławiący 10, odpompowuje się powietrze w komorze podciśnieniowej 4 do ciśnienia absolutnego z zakresu 1–950 hPa na okres od 10 do 300 s. Po tym okresie wyrównuje się ciśnienia po obu stronach uszczelnienia, otwierając zawór zapowietrzający 11.

Następnie, uzyskany komponent oddziela się od matrycy formującej 5, poprzez jego oddzielenie elektrochemiczne lub chemiczne odtrawienie matrycy 5. Tak wykonany komponent, jednostronnie pokryty grafenem metalurgicznym 2 o wysokiej wytrzymałości, może być bezpośrednio wykorzystany we włóknistym kompozycie warstwowym, lub też procedura opisana powyżej może zostać powtórzona dla naniesienia warstwy grafenu metalurgicznego 2 na drugą stronę komponentu przed jego wykorzystaniem w kompozycie włóknistym.

Korzystnie jest, gdy proces uzyskiwania komponentu realizowany jest w zakresie temperatur 0 do +30°C w atmosferze suchego powietrza, azotu lub argonu.

Przykłady realizacji sposobu wytwarzania komponentów do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych według wynalazku.

Przykład 1

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120 × 250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi, pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 15000 przelotowych otworów 6 o przekroju koła i średnicy 0,2 mm oraz gęstości 50 otworów na 1 cm². Tak wstępnie perforowaną matrycę 5 umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 5°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano prepreg ze splecionych włókien węglowych o wymiarach 120 × 250 mm grubości 0,15 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5 × 40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5, pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 800 hPa na okres 60 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M wodnym roztworze chlorku żelaza w temperaturze 4°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 10 kΩ.

Przykład 2

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120 × 250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 24000 przelotowych otworów 6 o przekroju kwadratowym i średnicy okręgu opisanego na nim 0,1 mm oraz gęstości 80 otworów na 1 cm². Tak wstępnie perforowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie

przygotowano prepreg z jednokierunkowych włókien węglowych o wymiarach 120×250 mm grubości 0,2 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5×40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 600 hPa na okres 120 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M wodnym roztworze chlorku żelaza w temperaturze 15°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 25 k Ω .

Przykład 3

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120×250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 9000 przelotowych otworów 6 o przekroju kwadratowym i średnicy okręgu opisanego na nim 0,4 mm oraz gęstości 30 otworów na 1 cm^2 . Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano prepreg ze splecionych włókien węglowych o wymiarach 120×250 mm i grubości 0,15 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5×40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 700 hPa na okres 100 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M wodnym roztworze chlorku żelaza posiadającego temperaturę 15°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 20 k Ω .

Kolejny etap polegał na tym, że w bimetalicznej matrycy formującej 5 o wymiarach 120×250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 9000 przelotowych otworów 6 o przekroju kwadratowym i średnicy okręgu opisanego na nim 0,4 mm oraz gęstości 30 otworów na 1 cm^2 . Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie komponent prepreg z naniesionym grafenem ułożono na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, stroną bez grafenu, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 700 hPa na okres 100 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M roztworze wodnym chlorku żelaza posiadającego temperaturę 15°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 26 k Ω .

Przykład 4

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120×250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 18000 przelotowych otworów 6 o przekroju kwadratowym i średnicy okręgu opisanego na nim 0,2 mm oraz gęstości 60 otworów na 1 cm^2 . Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano prepreg ze splecionych włókien węglowych o wymiarach 120×250 mm i grubości 0,1 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5×40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5, pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 800 hPa na okres 120 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M wodnym roztworze chlorku żelaza w temperaturze 15°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu

tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 25 k Ω .

Następnie w bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120 × 250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 18000 przelotowych otworów 6 o przekroju kwadratowym i średnicy okręgu opisanego na nim 0,2 mm oraz gęstości 60 otworów na 1 cm². Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3, w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie komponent prepreg z naniesionym grafenem metalurgicznym 2 ułożono na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem, stroną z grafenem, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 800 hPa na okres 120 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M roztworze wodnym chlorku żelaza posiadającego temperaturę 15°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 13 k Ω .

Przykład 5

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120 × 250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 3000 przelotowych otworów 6 o przekroju kołowym o średnicy 0,5 mm oraz gęstości 10 otworów na 1 cm². Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 15°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano cienką warstwę polimeru – termoutwardzalnej żywicy epoksydowej w postaci filmu o wymiarach 120 × 250 mm i grubości 0,06 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5 × 40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 800 hPa na okres 80 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono warstwę polimeru pokrytego grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M roztworze wodnym chlorku żelaza posiadającego temperaturę 20°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 30 k Ω .

Przykład 6

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120 × 250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 30000 przelotowych otworów 6 o przekroju eliptycznym o średnicy 0,1 i 0,2 mm oraz gęstości 100 otworów na 1 cm². Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano cienką warstwę polimeru – termoutwardzalnej żywicy epoksydowej w postaci filmu o wymiarach 120 × 250 mm grubości 0,19 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5 × 40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 800 hPa na okres 250 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono warstwę polimeru pokrytego grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej poprzez jej odtrawienie w 1M roztworze wodnym chlorku żelaza posiadającego temperaturę 15°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 35 k Ω .

Kolejny etap polegał na tym, że w bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120 × 250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 30000 przelotowych otworów 6 o przekroju kwadratowym i średnicy okręgu opisanego na nim 0,1 mm oraz gęstości 100 otworów na 1 cm². Tak wstępnie sperfiorowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa

grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie komponent termoutwardzalnej żywicy epoksydowej w postaci filmu o wymiarach 120×250 mm grubości 0,19 mm z naniesionym grafenem ułożono na matrycy formującej 4, pokrytej grafenem metalurgicznym 2, stroną bez grafenu, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 800 hPa na okres 250 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono warstwę polimeru pokrytego grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M wodnym roztworze chlorku żelaza w temperaturze 20°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 15 k Ω .

Przykład 7

W metalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120×250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, zawierającej podłoże niklowe pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 24000 przelotowych otworów 6 o przekroju koła i średnicy 0,1 mm oraz gęstości 80 otworów na 1 cm^2 . Tak wstępnie sperforyowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano cienką warstwę polimeru – termoutwardzalnej żywicy epoksydowej w postaci filmu o wymiarach 120×250 mm i grubości 0,19 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5×40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 4 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 600 hPa na okres 300 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono warstwę polimeru pokrytego grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M roztworze wodnym chlorku żelaza posiadającego temperaturę 15°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu przewodził on prąd elektryczny przy oporności 35 k Ω .

Kolejny etap polegał na tym, że w metalicznej matrycy formującej, o wymiarach 120×250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, zawierającej podłoże niklowe pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym wykonano 30000 przelotowych otworów 6 o przekroju koła i średnicy 0,1 mm oraz gęstości 100 otworów na 1 cm^2 . Tak wstępnie sperforyowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze suchego powietrza i temperaturze 10°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej. Następnie komponent termoutwardzalnej żywicy epoksydowej, w postaci filmu o wymiarach 120×250 mm i grubości 0,19 mm z naniesionym grafenem, ułożono na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, stroną z grafenem, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 600 hPa na okres 300 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono warstwę polimeru pokrytego grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M roztworze wodnym chlorku żelaza posiadającego temperaturę 20°C . Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 15 k Ω .

Przykład 8

W bimetalicznej matrycy formującej 5, o wymiarach 120×250 mm i grubości całkowitej 0,12 mm, składającej się z niklu oraz warstwy przetopionej miedzi pokrytej procesowo grafenem metalurgicznym 2, wykonano 1800 przelotowych otworów 6 o przekroju koła o średnicy 1 mm oraz gęstości 6 otworów na 1 cm^2 . Tak wstępnie sperforyowaną matrycę umieszczono na uszczelce 7 półotwartej komory podciśnieniowej 4, umieszczonej dodatkowo we wnętrzu komory 3 w atmosferze azotu i temperaturze 20°C tak, aby warstwa grafenu metalurgicznego 2 z systemem otworów 6 znajdowała się na zewnątrz komory podciśnieniowej 4. Następnie poprzez wycięcie przygotowano prepreg z jednokierunkowych włókien węglowych o wymiarach 120×250 mm i grubości 0,2 mm, sprawdzono poprzez przyłożenie płaskich elektrod o wymiarach 5×40 mm, że nie przewodzi on prądu elektrycznego, a następnie ułożono go na matrycy formującej 5 pokrytej grafenem metalurgicznym 2, po czym odpompowano komorę podciśnieniową 4 do ciśnienia 150 hPa na okres 200 s i ponownie wyrównano ciśnienia po obu stronach komory podciśnieniowej 4, otwierając zawór 11. Po tym zabiegu oddzielono prepreg pokryty grafenem metalurgicznym 2 od matrycy formującej 5, poprzez jej odtrawienie w 1M wodnym roztworze chlorku żelaza

w temperaturze 5°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu tak przygotowanego komponentu po stronie naniesionego grafenu, przewodził on prąd elektryczny przy oporności 32 kΩ.

Zastrzeżenia patentowe

1. Komponent do produkcji kompozytów warstwowych, zbrojonych grafenem, w postaci prepregu z włókien węglowych, szklanych, metalowych, aramidowych lub ceramicznych, o włóknach splecionych lub jednokierunkowych, lub w postaci niespolimeryzowanej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, zawierający materiał grafenowy, **znamienny tym**, że powierzchnia komponentu (1) w postaci jednej warstwy prepregu lub jednej cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, korzystnie żywicy epoksydowej, połączona jest, jednostronnie lub dwustronnie, z grafenem metalurgicznym (2), zawierającym system otworów (6) o wymiarach od 0,01 do 1 mm.
2. Komponent według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gęstość otworów (6) zawiera się w przedziale od 1 do 100 na jeden cm².
3. Komponent według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że otwory (6) mają kształt okręgów.
4. Komponent według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że otwory (6) mają kształt elips.
5. Komponent według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że otwory (6) mają kształt wielokątów.
6. Sposób wytwarzania komponentów do produkcji włóknistych kompozytów warstwowych, zbrojonych wysokowytrzymałym grafenem metalurgicznym, **znamienny tym**, że połączenie komponentu (1) w postaci prepregu lub cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego, korzystnie żywicy epoksydowej, z grafenem metalurgicznym (2), znajdującym się na powierzchni perforowanej matrycy formującej (5), odbywa poprzez obniżenie ciśnienia pod matrycą formującą (5) do zakresu 1–950 hPa na okres 5–300 s.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że połączenie komponentu (1) w postaci prepregu lub cienkiej warstwy polimeru chemo- lub termoutwardzalnego z grafenem metalurgicznym (2) realizowane jest w zakresie temperatur 0 do +30°C, w atmosferze suchego powietrza, azotu lub argonu.

Rysunki

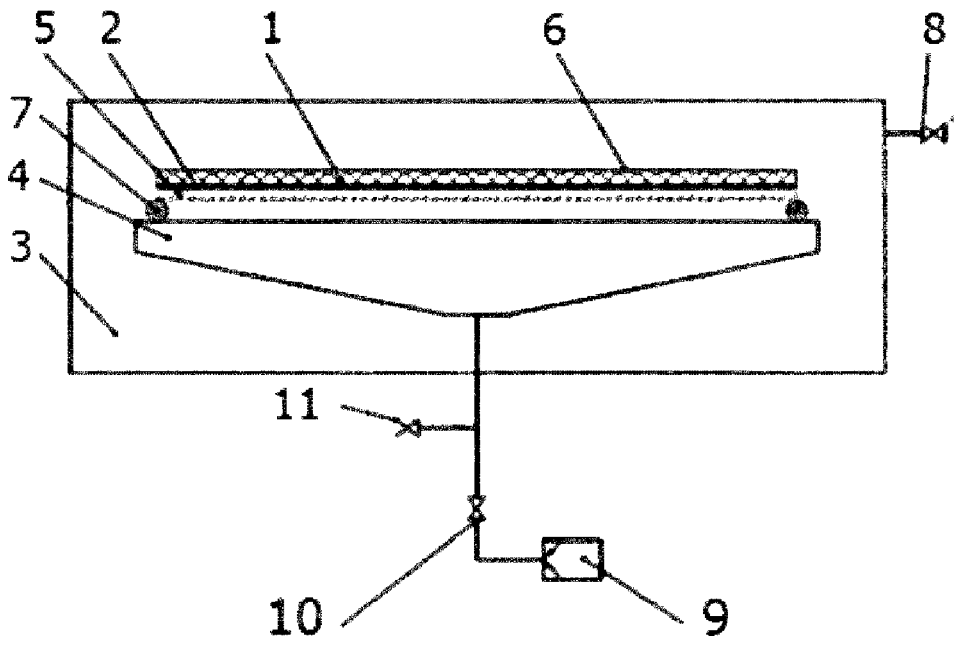


Fig. 1

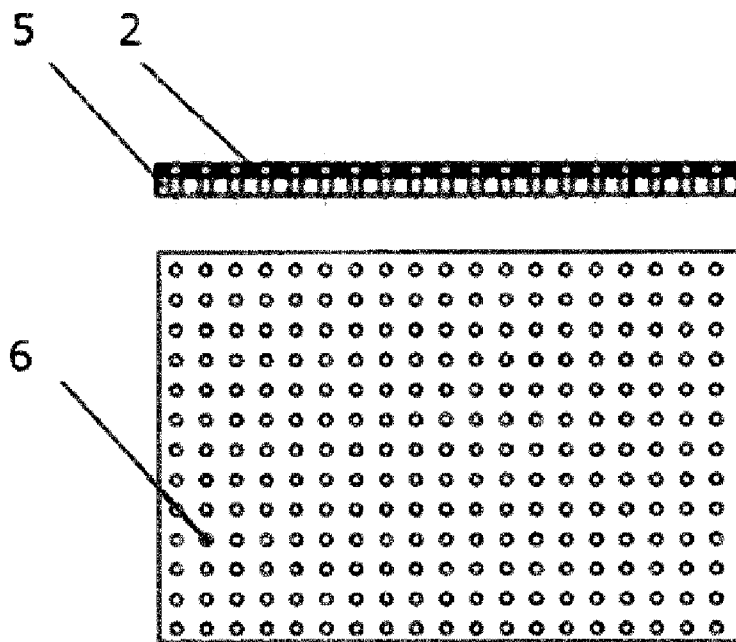


Fig. 2

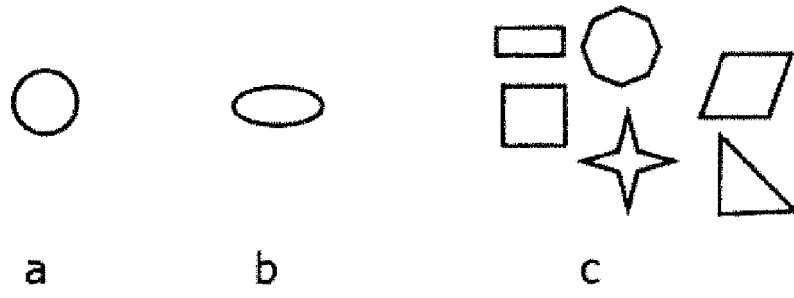


Fig. 3