



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

242171
(11) (B1)

(22) Prihlášené 07 08 84
(21) (PV 5989-84)

(40) Zverejnené 22 08 85

(45) Vydané 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 5/08
C 08 J 5/24

(75)

Autor vynálezu

MIŠKOLCI ANTON prom. chem.; FORRÓ JURAJ ing.; HRUBALA HENRICH;
FLOROVICH STANISLAV ing., TRNAVA

(54) Polyesterový termosetický kompozitný materiál a spôsob jeho výroby

1

2

Vynález popisuje skleneným vláknom vy-
stužený kompozitný materiál, obsahujúci vo
svojej štruktúre zmes sekaných sklenených
vlákien, ktorá obsahuje 10 až 85 % elemen-
tárnych sklenených vlákien, a 90 až 15 %
sklenených prameňov zložených z 50 až
1200 elementárnych vlákien. Kompozíciu je
možné pripraviť tak, že sa impregnuje zmes
sekaných vlákien, z ktorej 10 až 85 % sú
pramene s rozpustnou úpravou a zvyšok s
nerozpustnou úpravou. Zahustením kompo-
zície napr. oxidom horečnatým sa pripraví
suchá forma tejto kompozície, ktorú je mož-
né vytvrdzovať lisovaním pri zvýšenej tep-
lote.

Vynález sa týka polyesterového termose-tického kompozitného materiálu vystuženého sekaným skleneným vláknom o dĺžke 3 až 600 mm, prípadne aj nekonečným v množstve 5 až 85 % hmotnosti, obsahujúceho prísady regulujúce hlavne stabilitu, reologické a povrchové vlastnosti termosetu a spôsobu jeho výroby.

Polyesterové termosetické kompozitné materiály našli široké uplatnenie ako konštrukčný materiál, ktorý neustále nahrádza tradičné materiály ako drevo, rôzne farebné kovy a zliatiny. Pri výrobe týchto kompozícií sa najviac ako vystužujúce plnivo používajú sklenené vlákna, či už vo forme tkanín, rohoží, rovingov alebo sekaného vlákna (Mleziva J. a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování, SNTL Praha 2 vyd. 1978). Okrem samotných sklenených vlákien je známy celý rad kompozícií na báze kombinácie sklenených a uhlíkových vlákien, či kovových a aj kombinácie a postupy využívajúce sklenené tkaniny a sekané vlákno (USA pat. č. 3 867 244, 3 889 035 a 3 993 828).

Lisovacie tvrditeľné kompozície na báze nenasytených polyesterových živíc sú známe (ČS aut. osv. č. 190 815, 226 247, 226 283). Pripravujú sa impregnáciou, hlavne sekaných sklenených vlákien kompozíciou na báze nenasytených polyesterových živíc, ktoré pomocou zahušťovadiel, zvyčajne zlúčenín dvojmocných kovov sa prevedú na suchú nелепівú formu a vytvrdzujú lisovaním pri zvýšenej teplote podľa druhu použitého iniciačného systému radikálovej polymerizácie.

Úžitkové a technologické vlastnosti týchto materiálov sa regulujú celou škálou rôznych aditív zvyčajne povrchovo aktívnych látok, inhibítorov, iniciátorov, nevystužujúcich plnív, pigmentov, farbív, separátov, retardérov horenia, termoplastických polymérov, plastifikátorov rozpúšťadiel a pod.

Výroba rôznych výrobkov z takto pripravených lisovacích hmôt sa spravidla uskutočňuje nasledovne:

Z prepregu sa sníme separačná fólia, ktorá zabráňuje zlepeniu jednotlivých vrstiev prepregu v nábele a podľa hmotnosti požadovaného výrobku sa odreže ekvivalentné množstvo prepregu. V závislosti od tvaru dvojdielnej formy sa pás prepregu nareže na štvorce alebo obdĺžniky a vloží na spodnú časť formy, vyhriatej na lisovaciu teplotu okolo 130 až 160 °C, po uzavretí formy dochádza vplyvom teploty a tlaku k roztaveniu a tečeniu lisovacej hmoty do všetkých častí formy za súčasného zosietenia hmoty. Podľa hmotnosti výrobku a iniciačného systému je lisovacia doba 1 až 10 minút.

V prvej fáze našli lisovacie hmoty tohto druhu hlavne uplatnenie pri výrobe tvarove nenáročných, jednoduchých väčších výrobkov, predovšetkým rôznych krytov, stoličiek či ich častí ako operadlá, stoly a v automobilovom priemysle pri výrobe častí karosérie a nárazníkov. Už pri vývoji týchto liso-

vacích hmôt bolo zistené, že sklenené vlákna vo forme prameňov združených do rovingu, ktoré sa bežne používali pri výrobe sklolaminátov technológiou striekania s úpravou rozpustnou v roztoku nenasytených polyesterových živíc sú pre výstuž prepregov nevhodné. Pri aplikácii týchto prameňov s úpravou rozpustnou sa zistilo, že pri zvýšenej teplote a tlaku pri lisovaní sa prameňe rozpadli na elementárne vlákna. Pri tečení hmoty do celej časti formy nastávalo nerovnomerné rozloženie vlákien v hmote výrobku, čo sa odzrkadľovalo kolísaním mechanických vlastností výrobku. Spravidla miesta v strede výrobku, odkiaľ pri lisovaní hmota tiekla do časti formi boli minimálne vystužené vláknom, v dôsledku čoho tieto miesta boli krehké a prakticky hneď pri lisovaní popraskané. Z týchto dôvodov boli pre túto technológiu výroby lisovacích hmôt vyvinuté sklenené pramene, v ktorých sú elementárne vlákna vzájomne spojené do prameňa úpravou nerozpustnou v roztoku nenasytenej polyesterovej živice, zvyčajne na báze rôznych polymérov a polyvinylalkoholu. Pri aplikácii tohto druhu sklenených prameňov sa uvedené nevýhody odstránili, čo umožnilo široké rozšírenie týchto lisovacích hmôt k výrobe výrobkov, ktoré sa dovtedy používanými technológiami vyrábali veľmi ťažko, prípadne sa vôbec nedali vyrobiť. S neustálym tlakom náhrady rôznych výrobkov z kovových materiálov, hlavne farebných kovov sa začali lisovacie hmoty, prepregy skúšať aj pri výrobe rôznych tvarove náročných výrobkov, predovšetkým pre elektropriemysel. Pri výrobe týchto výrobkov, zvyčajne o malej hmotnosti a tvarove náročné na otvory, hrany a výčlenky pri použití bežných dovedy používaných lisovacích hmôt dochádzalo práve na týchto miestach k praskaniu až odlupovaniu pri výrobe a pri úpravách výrobkov, zvyčajne pri vrtaní rôznych otvorov. Riešenie tohto problému sa prejavilo používaním rôznych druhov aditív, prevažne termoplastov, silanizáciou práškových plnív a prísad zlepšujúcich reologické vlastnosti hmoty ako modifikátorov prepregov.

Pri štúdiu tohto problému sme zistili, že sklenené pramene s úpravou nerozpustnou v živici pri lisovaní tvarove náročných a povrchovo členitých výrobkov netečú rovnomerne so živicom, ale nastáva ich oddeľovanie, čo sa v konečnom dôsledku prejavuje, že hmota výlisku je nerovnomerne vystužená a v miestach so snížením obsahu výstuže krehká. Určité riešenie tohto problému je prídavok aditív spravidla v kombinácii s úpravou technológie lisovania, t. j. v znížení vytvrdzovacej teploty a zvýšení lisovacieho času. Toto riešenie sa v konečnom dôsledku prejavuje znížením produktivity pri výrobe. Zistili sme, že tieto problémy sa v podstatnej miere odstránia pri použití riešenia podľa vynálezu.

Vynález popisuje polyesterový termosetick-

ký kompozitný materiál vyztužený skleneným sekaným vláknom o dĺžke 3 až 60 mm, prípadne aj nekonečným v množstve 5 až 85 % hmotnosti, obsahujúci prísady regulujúce hlavne stabilitu, reologické a povrchové vlastnosti termosetu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že z celkového množstva sekaných sklenených vlákien obsahuje vo svojej štruktúre 10 až 85 % hmotnosti elementárnych vlákien a 90 až 15 % hmotnosti sekaných sklenených prameňov zložených z 50 až 1200 elementárnych vlákien.

Tento materiál je možné pripraviť nasledovným postupom. Kompozícia na báze nenasýtených polyesterových živíc, zahusťovadiel na báze zlúčenín kovov 2. skupiny periodického systému prvkov, iniciátorov polymerizácie a prísad regulujúcich technologické a úžitkové vlastnosti termosetu sa nanáša na dve separačné fólie, medzi ktoré je vložené sekané sklenené vlákno, prípadne aj nekonečné tak, že sekané sklenené vlákna sú zložené zo smesi, ktorá obsahuje 10 až 85 % hmotnosti sklenených prameňov s povlakom rozpustným v roztoku nenasýtenej polyesterovej živice a po zahutnení sa vytvrdzuje, spravidla lisovaním za zvýšenej teploty.

Zahustené hmoty môžu byť buď hneď spracovávané samotným výrobcom, alebo distribuované rôznym spracovateľom. Určenie vhodnosti sklenených vlákien možno uskutočniť jednoduchým vizuálnym spôsobom tak, že rozpustené pramene vlákien sa po vložení do roztoku nenasýtenej polyesterovej živice rozpadnú na elementárne vlákna.

Princíp riešenia podľa vynálezu spočíva v zistení, že pramene vlákien s úpravou nerozpustnou spravidla plochého tvaru o šírke merateľnej v milimetroch sú málo pružné a pohyblivé, pri lisovaní tvoria základnú

kostru hmoty, pričom elementárne vlákna o hrúbke v mikrometroch pravdepodobne v dôsledku svojej pružnosti a malej hrúbke vyplnia medzeru medzi jednotlivými prameňmi, čo sa v konečnom dôsledku prejavuje, že výrobok je vystužený aj v ostrých hranách a výčlenkoch, v dôsledku čoho nenastáva ich praskanie, poškodzovanie až odlupovanie.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii.

Príklad 1

Lisovacia hmota sa pripravila tak, že obsahovala 30 % sekaných sklenených vlákien, ktoré boli zložené zo zmesi prameňov a rozpustnou a nerozpustnou úpravou o dĺžke 50 mm. Sklenené pramene s úpravou rozpustnou mali priemer elementárnych vlákien 11 μm a pramene s nerozpustnou úpravou zložená z 200 elementárnych vlákien o priemernej hrúbke elementárnych vlákien 15 μm . Polyesterová kompozícia na báze 70 % roztoku v styrene živice a o číslе kyslosti 22 mg KOH/g na báze naleinanhydridu, ftalanhydridu a propylénglykolu v množstve 25 % zhomogenizovaná s 1,5 % pasty oxidu horečnatého, 0,45 % terc. butylperbenzoátu, 1,2 % stearátu zinečnatého, 32 % uhličitanu vápenatého, 0,015 % inhibítora, 3 % styrenu, 2,5 % polyetylénu a zvyšok pigmentové pasty sa naniesol na polyetylénové fólie medzi ktoré sa vložilo sklenené vlákno. Takto pripravený prepreg je možné po zahutnení a odstránení fólií vytvrdzovať lisovaním pri teplote 130 až 160 °C a lisovacej dobe 1 až 10 minút. Vplyv obsahu sklenených prameňov s rozpustnou úpravou na mechanické vlastnosti termosetu je uvedený v tabuľke.

Tabuľka

prameň s rozpustnou úpravou [% hmot.]	medza pevnosti v ohybe (MPa)	
	za sucha	po vare
0	148	133
10	155	142
50	176	153
80	192	169

Príklad 2

Podobne ako v príklade 1 sa pripravila lisovacia kompozícia, ktorá obsahovala zmes sekaných vlákien zloženú z 50 % hmotnosti sklenených prameňov s rozpustnou úpravou o priemernej hrúbke elementárnych vlákien 15 μm . Vystužený termoset mal za sucha pev-

nosť v ohybe 169 MPa a po vare 141 MPa. Zmes sekaných sklenených vlákien je možné najjednoduchšie pripraviť tak, že súčasne sa sekajú vlákna s úpravou rozpustnou a nerozpustnou, t. j. cievočnice, z ktorej sa vedú vlákna do sekačky sa osadí obomi druhmi vlákna.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Polyesterový termosetický kompozitný materiál vystužený sekaným skleneným vláknom o dĺžke 3 až 60 mm, prípadne aj nekonečným v množstve 5 až 85 % hmotnosti, obsahujúci prísady regulujúce hlavne stabilitu, reologické a povrchové vlastnosti termosetu, vyznačujúci sa tým, že z celkového množstva sekaných sklenených vlákien obsahuje vo svojej štruktúre 10 až 85 % hmotnosti elementárnych sklenených vlákien a 90 až 15 % hmotnosti sekaných sklenených prameňov zložených z 50 až 1200 elementárnych vlákien.

2. Polyesterový termosetický kompozitný materiál podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že elementárne sklenené vlákna majú priemernú hrúbku 9 až 13 μm a prameň je zložený z vlákien o priemernej hrúbke 15 až 25 mikrónov.

3. Spôsob výroby polyesterového termosetického kompozitného materiálu podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že kompozícia na báze roztoku nenasýtených polyesterových živíc, zahusťovadiel na báze zlúčenín kovov 2. skupiny periodického systému prvkov, iniciátorov polymerizácie a prísad regulujúcich technologické a užitkové vlastnosti termosetu sa nanáša na dve separačné fólie, medzi ktoré je vložené sekané sklenené vlákno, prípadne aj nekonečné tak, že sekané sklenené vlákna sú zložené zo smesi, ktorá obsahuje 10 až 85 % hmotnosti sklenených prameňov s povlakom rozpustným v roztoku nenasýtenej polyesterovej živice a po zahutení sa vytvrdzuje, spravidla lisovaním za zvýšenej teploty.