



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239745

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 3/04
C 08 K 7/06
C 08 L 63/00

(22) Přihlášeno 02 04 84
(21) PV 2473-84

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

LANDA VÁCLAV ing. CSc.; JELÍNEK VÁCLAV ing., PRAHA

(54) Zalévací kompozice

Zalévací kompozice na bázi nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s plnivem a tvrdidlem určená jako zalévací hmota tvarově a rozměrově vysoce náročných skořepin, zejména skořepin galvanoplasticky vytvořených. Plnivem je uhlíkové vlákno o délce od 0,005 do 1,0 mm a o průměru od 0,001 mm v množství od 10 do 150 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů pryskyřice. Uvedené plnivo je možno kombinovat s běžnými granulárními plnivy.

Vynález se týká zalévací kompozice na bázi epoxidové pryskyřice. Hmota je určena pro zalévání galvanoplastických skořepin výrobků s požadovanou vysokou přesností.

V posledních letech se rozšířilo používání skořepin získaných galvanoplastickou metodou pro výrobu konkávních i konvexních zrcadel a dalších přesných výrobků, protože tato technologie je produktivní a vysoce přesná.

Pro vytvoření vlastního masivního výrobku je nutno skořepinu opatřit vrstvou dalšího materiálu, nejlépe epoxidovým kompozitem zaléváním v jednoduché formě za použití vakua.

Dosud se k tomuto účelu používaly odlévací směsi plněné křemenem, který je poměrně dostupný, má malé smrštění a odlitky mají dostatečnou mechanickou pevnost. Nevýhodou je sedimentace křemene během odlévání a možnost plnění nejvýše do 100 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů pryskyřice.

Zvyšováním obsahu mletého taveného křemene se zvyšuje viskozita odlévací směsi a při zalévání nastává uzavírání vzduchových bublin, vznik vnitřních a povrchových defektů a odlitků.

Z těchto důvodů nelze dosáhnout vyšším plněním stejného součinitele teplotní roztažnosti jako mají kovové materiály používané k vytváření galvanoplastických vrstev. Součinitel délkové teplotní roztažnosti čisté pryskyřice je cca $150 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a použitím 200 hmotnostních dílů mletého taveného křemene o součiniteli teplotní roztažnosti $0,57 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ se sníží na hodnotu $30 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Vzhledem k omezené možnosti zvýšit obsah křemene je proto u běžných zalévacích směsí součinitel délkové teplotní roztažnosti podstatně větší než mají kovové vrstvy a dochází proto během chladnutí k vnitřnímu prnutí, odlupování a deformacím.

Z literatury jsou známa speciální plniva, kterými lze dosáhnout vyrovnání roztažnosti kompozice a zalitých kovů, například použitím moučky ze zirkonsilikátové, korderitové nebo spodumenové keramiky a některých nitridů. Tyto materiály jsou však velmi drahé a jejich použití se zatím nerozšířilo.

Snížováním obsahu pryskyřice v kompozitu se zmenšuje exoterm vytvrzovací reakce a objemové smrštění pryskyřice vzniklé vytvořením prostorové sítě v polymeru. Použití běžných plniv, například mletých minerálů, kysličníků, křemičitanu, skla a organických plniv dává horší výsledky než mletý tavený křemen.

U běžných tvrdidel používaných k přípravě zalévacích směsí je omezena teplota zalévací směsi tzv. dobou gelace, která nesmí být kratší, než je doba manipulace zalévání, evakuace atd. s materiálem.

Zvyšováním teploty se doba gelace podstatně zkracuje, a proto u běžných zalévacích směsí se pracuje nejvýše do teploty $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro některé aplikace je výhodné použít minerální plniva ve formě vláken.

Takovými plnivy jsou např. vlákna skleněná, minerální nebo uhlíková. Plniva tohoto typu se však používají pouze v epoxidových hmotách lisovacích nebo v laminátech, a to zvláště určených pro vysokoteplotní aplikace.

Uvedené nedostatky odstraňuje zalévací kompozice podle vynálezu, s malým součinitelem teplotní délkové roztažnosti na bázi epoxidové nízkomolekulární pryskyřice plněné uhlíkovými vlákny a vytvrzované tvrdidlem na bázi fluoridu boritého s cykloalifatickým aminem, jehož podstata spočívá v tom, že plnivem je uhlíkové vlákno v délce od 0,005 do 1,0 mm, o průměru od 0,001 do 0,010 mm, v množství od 10 do 150 hmotnostních dílů na 100 hmotnost-

ních dílů pryskyřice.

Zalévací kompozice podle vynálezu vykazuje podstatné zlepšení fyzikálních vlastností, snížení smrštění a součinitele teplotní roztažnosti, kterých je dosaženo použitím krátkých uhlíkových vláken vznikajících jako vedlejší produkt při výrobě dlouhých uhlíkových vláken pro vysoce namáhané lamináty.

Aby se dosáhlo vyhovující viskozity směsi, musí být délka vláken nejvýše 1 mm. Čím jsou vlákna kratší, tím je možno použít vyšší plnění, a to až do 150 hmotnostních dílů. Pro toto použití jsou nejvhodnější vlákna s poměrem délky k průměru 10 : 1 až 50 : 1, která se dobře rozmíchávají v pryskyřici.

Vzhledem k nulovému nebo zápornému součiniteli teplotní délkové roztažnosti po délce vláken, vysoké pevnosti a menší měrné hmotnosti uhlíkových vláken než je tomu u běžných plniv, například $1,780 \text{ kg.m}^{-3}$, se zmenší usazování plniv během gelace v důsledku jejich tyčinkového tvaru a odlitky mají nižší smrštění.

Odlitky mají dále i podstatně nižší činitel tepelné roztažnosti. Uhlíkové vlákno působí jako diskontinuální výztuž a zvyšuje tuhost a tepelnou vodivost kompozitu, což je výhodné zvláště u tlustostěnných odlitků.

Toto plnivo lze kombinovat s dalšími plnivy kulovitěho tvaru, jako je například křemenná balotina, úletový kysličník křemičitý vznikající při výrobě čistého křemíku a kovovými plnivy kulovitého tvaru.

Vzhledem k tomu, že viskozita pryskyřice klesá se zvyšováním teploty, je výhodné provádět zalévání při maximální teplotě. Zvýšení teploty zalévací směsi umožňuje iontové tvrdidlo na bázi komplexu fluoridu boritého a cykloalifatického aminu.

Kompozice se 3 až 6 hmotnostními díly iontového tvrdidla má dobu gelace při 120°C 7 hodin a při 150°C 11 minut. Umožňuje proto bezpečnou práci při 120°C bez nebezpečí předčasného vytvrzení.

Zvýšením teploty zalévací kompozice se sníží i viskozita, a proto je možno zvýšit obsah plniv oproti běžným tvrdidlům. Použitím uhlíkových vláken jako plniva a uvedených nových typů tvrdidel je možno připravit kompozice s malým smrštěním a součinitelem teplotní roztažnosti jako mají kovové materiály.

P ř í k l a d 1

Do hnátáku opatřeného topným pláštěm a evakuací o obsahu 7 l se diferenčně odváží 1 kg nízkomolekulární epoxidové pryskyřice ohřáté na 120°C , a za stálého míchání se postupně přidává 1 kg jemně mletého uhlíkového vlákna o průměru vlákna a 0,008 mm a délce 0,005 až 0,5 mm.

Poté se směs evakuuje s použitím vakua 50 hPa (0,05 at) po dobu 30 minut. 1 kg evakuované směsi se odlije do nádoby o obsahu 1 l, domíchá se 20 g tvrdidla sestávajícího z komplexu fluoridu boritého s cykloalifatickým aminem, a po zamíchání se kompozice ihned použije k zalévání galvanoplasticky vytvořené skořepiny zrcadla, upevněné ve formě potřebné silikonovým separátorem.

Forma i s odlitkem se vloží do sušárny ohřáté na 140°C po dobu 2 hodin, při které proběhne gelace. Teplota sušárny se zvýší na 160°C a odlitek se dotvrzuje po dobu 1 hodiny. Po uplynutí této doby se forma s odlitkem vyjme a nechá se na vzduchu chladnout na pokojovou teplotu. Odlitek se skořepinou se vyjme z formy působením malého tlaku, aby se nepoškodil.

Smrštění kompozitu je 0,1 %, součinitel tepelné délkové roztažnosti α je $20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Příklad 2

Do nádoby o obsahu 5 l se odváží 1 000 g nízkomolekulární epoxidové dianové pryskyřice ohřáté na 100°C , přidá se 100 g mletých uhlíkových vláken o délce vláken do 1 mm a 500 g mletého taveného křemene o velikosti částic do 0,040 mm.

Směs se důkladně rozmíchá při teplotě cca 100°C , evakuuje 30 minut při 50 hPa (0,05 at) a nechá vychladnout. Před vlastním zaléváním se odváží 160 g směsi, ohřeje se na 50°C , demichá se 20 g tvrdidla komplexu fluoridu boritého s cykloalifatickým aminem, a směs se zalévá do naseparované a na 60°C ohřáté formy.

Po zalití se forma vloží do vakuové sušárny vyhřáté na 60°C , provede se 3x evakuace na 100 hPa (0,10 at) po dobu 3 minut a ponechá gelevat 2 hodiny při 60°C . Dotvrzení se provádí v sušárně vyhřáté na 120°C a po dobu 2 hodin, forma se vyjme, nechá vychladnout a odlitek i se skořepinou se malým tlakem vyjme z formy. Smrštění kompozice je 0,4 %, součinitel tepelné délkové roztažnosti α je $50 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Zalévací kompozice s malým součinitelem teplotní délkové roztažnosti na bázi epoxidové nízkomolekulární pryskyřice plněné uhlíkovými vlákny a vytvrzované tvrdidlem na bázi fluoridu boritého s cykloalifatickým aminem, vyznačená tím, že plnivem je uhlíkové vlákno o délce od 0,005 do 1,0 mm, o průměru od 0,001 do 0,010 mm, v množství od 10 do 150 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů pryskyřice.