

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70 003

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵,45/00

Zgłoszono: 14.03.1972 (P. 154 029)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 45/00

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1974

Twórcy wynalazku: Irma Gruin, Mieczysław Kwiatkowski, Jerzy Kubalańca
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Lotnictwa, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wyrobów z bezrozpuszczalnikowych, ciekłych żywic epoksydowych
i wypełniaczy włóknistych, szczególnie zorientowanych wzajemnie pod odpowiednim kątem
włókien szklanych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów z bezrozpuszczalnikowych, ciekłych żywic epoksydowych i wypełniaczy włóknistych, szczególnie zorientowanych wzajemnie pod odpowiednim kątem włókien szklanych, bez operowania ciekłą kompozycją żywicy w procesie formowania wyrobów.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania wyrobów z bezrozpuszczalnikowych ciekłych żywic epoksydowych, wypełnionych różnymi włóknami w różnej postaci, polegają na nasyceniu wypełniacza kompozycją żywicy z utwardzaczem, wprost na formie lub bezpośrednio przed ich uformowaniem i utwardzeniu wyrobu w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, odpowiednio do rodzaju utwardzacza i wymaganych własności użytkowych wyrobu. Omawiane kompozycje cechuje w temperaturze pokojowej stosunkowo krótki czas zdatności do nasycania włókna, wynoszący przeważnie kilkanaście lub kilkadziesiąt minut, krótki czas żelowania, rzędu kilkadziesiąt minut do kilku godzin oraz dość długi czas, rzędu kilku dni, potrzebny na pełne utwardzenie. Czasy te są odpowiednio krótsze w temperaturach podwyższonych. Powstający żel jest z reguły sztywny i kruchy.

Operowanie ciekłą żywicą w procesie formowania wyrobu stwarza szereg niedogodności technologicznych oraz uniemożliwia lub bardzo utrudnia otrzymywanie wyrobów o w pełni powtarzalnych jednorodnych własnościach użytkowych. Krótkie czasy życia i żelowania kompozycji utwardzających się w temperaturze pokojowej lub umiarkowanie podwyższonej, przy znanej często znacznej egzotermiczności reakcji zachodzących w procesie utwardzania, zmuszają do operowania małymi porcjami kompozycji — co najwyżej 100 ÷ 500 gramowymi. Jest to szczególnie niedogodne przy wytwarzaniu wyrobów o dużych wymiarach. Wytwarzanie takich wyrobów jest trudne do zmechanizowania. Zmechanizowanie wymaga kosztownych urządzeń i wysokospecjalizowanej obsługi, co dla małoseryjnej produkcji jest nieopłacalne. Przy ręcznym przesycaniu, wyroby cechuje duża zawartość żywicy, rzędu 50 ÷ 60% i jej znaczny rozrzut, wynikający z nierównomiernego rozłożenia żywicy między włóknami.

Występuje przy tym znaczna łatwość pomyłek i uproszczeń powodowanych przez pracowników. Przesycanie w procesie formowania wyrobu sprzyja zanieczyszczaniu stanowisk roboczych, wymaga wzmożonej kontroli międzyoperacyjnej oraz specjalnych przedsięwzięć BHP, jest czasochłonne.

Mimo niewątpliwych zalet ciekłych bezrozpuszczalnikowych kompozycji epoksydowych, stosowanych w wyrobach z wypełniaczami włóknistymi, wady wyżej omówione, ujawniające się głównie w wyniku operowania ciekłą kompozycją w procesie formowania wyrobów, ograniczają lub bardzo utrudniają ich stosowanie.

Ograniczenia i utrudnienia wzrastają w przypadku wyrobów o dużych wymiarach w których wymagane jest odpowiednie ukierunkowanie włókien względem siebie, którym stawiane są wysokie wymagania wytrzymałościowe przy małoseryjnej produkcji.

Inne znane sposoby wytwarzania wyrobów z żywic epoksydowych i wypełniaczy włóknistych dotyczą żywic o konsystencji stałej w temperaturze pokojowej. Nasycanie wypełniacza odbywa się w oddzielnej operacji, z użyciem ciekłego stopu kompozycji żywicy i utwardzacza lub częściej ich roztworu w lotnych rozpuszczalnikach. Stosowanie roztworów żywic stałych wymaga skrupulatnego usuwania rozpuszczalników z nasyczonego wypełniacza, gdyż nawet niewielka, rzędu 5% pozostałość rozpuszczalnika może wpływać ujemnie na własności użytkowe wyrobu. Nasycony i wysuszony materiał w postaci tkanin, mat, taśm, pasm rowingu, stanowi półfabrykat zwany suchym prepregiem. Przetwarzanie suchych prepregów, wymaga stosowania form typu matryca-stempel, dużych nacisków i dużej temperatury, podobnie jak przetwarzanie typowych tłoczyw termoutwardzalnych.

Inne sposoby wytwarzania wyrobów wzmocnionych wypełniaczem włóknistym z ciekłych żywic bezrozpuszczalnikowych bez operowania ciekłą kompozycją w procesie formowania wyrobu, znane są wyłącznie dla żywic poliestrowych z wypełniaczem w postaci mat z włókna szklanego. Zasada tych sposobów oparta jest na doborze odpowiednich kompozycji żywicy z katalizatorami, inicjatorami i dodatkami specjalnymi.

Wyroby, którym stawiane są wysokie wymagania wytrzymałościowe przy niewielkiej grubości, na przykład rzędu 0,5 mm nie mogą być wykonywane z miękkiego prepregu zawierającego wypełniacz w postaci mat z ciętych nieukierunkowanych włókien, jak to ma miejsce w przypadku miękkich prepregów z żywic poliestrowych i mat.

Często niezbędne jest stosowanie tkanin z włókien ciągłych o odpowiednio zorientowanym układzie wątku lub osnowy sąsiednich warstw tkaniny. Sposób wytwarzania wyrobów z takich tkanin, z tak ułożonymi warstwami, przy użyciu ciekłych bezrozpuszczalnikowych żywic epoksydowych, bez operowania ciekłą kompozycją żywicy w procesie formowania wyrobu nie był dotychczas znany.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania wyrobów z bezrozpuszczalnikowych ciekłych żywic epoksydowych i wypełniaczy włóknistych, który byłby pozbawiony dotychczasowych niedogodności.

Cel ten osiągnięto w ten sposób, że polimeryzację ciekłej, bezrozpuszczalnikowej żywicy epoksydowej w układzie z wypełniaczem włóknistym rozdzielono na dwa odrębne stadia. Pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się bez dostępu powietrza w temperaturze 15-30°C, aż do uzyskania miękkiego żelu, co trwa co najmniej 3 dni. Drugie stadium polimeryzacji prowadzi się w procesie utwardzania wyrobu, najlepiej również bez dostępu powietrza, przy temperaturze powyżej 30°C. Drugie stadium polimeryzacji można bezpośrednio po zaniku powierzchniowego odlepu, a tak zaformowany i wstępnie podtwadzony półfabrykat można ponownie poddawać formowaniu termoplastycznemu i dotwardzaniu w podwyższonej temperaturze. Specjalnie wysuszony wypełniacz włóknisty nasycy się kompozycją żywicy przy wilgotności względnej otoczenia 30-60% w temperaturze 10-30°C. Wypełniacz z włóknem rowingowym, bezpośrednio po nasyceniu zwija się w rulon lub formuje zeń wstęgę dwuwarstwową o wzajemnie prostopadłym układzie włókien wątku.

Sposób według wynalazku jest pozbawiony wad znanych dotychczas sposobów i spełnia wszystkie wymagania techniczne i ekonomiczne, bez operowania ciekłą żywicą w procesie formowania wyrobu, czas nasycania tkaniny żywicą może trwać co najmniej 4 godziny, a czas żelowania jest wystarczająco długi dla tworzenia odpowiedniej struktury żelu plastycznego przez kilka dni. Własności użytkowe utwardzonych kompozycji są wyższe od własności utwardzonych żywic stosowanych do wytwarzania wyrobów znanymi sposobami.

Według wynalazku, polimeryzację ciekłej bezrozpuszczalnikowej żywicy epoksydowej z katalizatorami typu półtutajonych kompleksów trójfluorku boru, równomiernie rozłożonej między włóknami wypełniacza, rozdziela się na dwa odrębne stadia. Przy wilgotności względnej powietrza 30-60% i temperaturze 10-30°C, wysuszony uprzednio wypełniacz włóknisty, nasycy się kompozycją ciekłej bezrozpuszczalnikowej żywicy epoksydowej z jednym lub mieszaniną paru katalizatorów typu półtutajonych kompleksów trójfluorku boru.

Wypełniacz w postaci tkaniny, bezpośrednio po nasyceniu zwija się w rulon lub formuje się zeń w sposób ciągły wstęgę dwuwarstwową, o wzajemnie prostopadłym układzie włókien wątku poszczególnych warstw. Włókna równoległe obu warstw tworzą kąt 45° z osią wstęgi. Zaformowaną wstęgę zwija się w rulon z przekładką z folii, zabezpieczającej przed sklejeniem warstw i przed wilgocią z powietrza. Następnie prowadzi się wstępną

polimeryzację bez dostępu powietrza w temperaturze 10-30°C, aż do zaniku odlepu na folii, to znaczy do otrzymywania miękkiego żelu, co powinno trwać najmniej trzy dni.

W ten sposób otrzymany miękki prepeg można przechowywać w tej samej temperaturze przez kilka dni, lub odpowiednio dłużej w temperaturach niższych. Miękki prepeg pocięty na odpowiednie wymiary, poddaje się formowaniu oraz utwardzaniu w temperaturze powyżej 30°C.

Istota wynalazku jest szczegółowo wykazana na przykładach jego wykonania.

P r z y k ł a d I. W pomieszczeniu o wilgotności względnej powietrza $40 \pm 5\%$ i temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$, wysuszoną uprzednio w 105°C tkaninę z włókna rowingowego z apreturą silanową lub wolanową, z włókien ciągłych w kierunku wątku, nasycy się ciekłą żywicą epoksydową bez nieaktywnych rozcieńczalników, zmieszaną z katalizatorami półtutajowymi typu kompleksów BF_3 w stosunku 3 części wagowe na 100 części wagowych żywicy.

Stosunek wagowy kompozycji żywicy do włókna wynosi 4:6. Nasyconą tkaninę zwija się ściśle w rulony z przekładką z folii polietylenowej lub tereftalowej, oddzielając warstwy i zabezpieczając przed działaniem wilgoci. Rulony dodatkowo zawija się ściśle w folię zabezpieczając przed kontaktem żywicy z powietrzem. W temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i przy wilgotności $40 \pm 5\%$ powietrza pozostawia się nasycony materiał na 7 dni, po czym przechowuje się w szafach chłodniczych lub używa bezpośrednio do formowania wyrobu. Pocięty na odpowiednie wymiary i zaformowany miękki prepeg utwardza się w temperaturze $70 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 5 godzin, stosując przy tym docisk przeponą próżniową, przy podciśnieniu 10 ± 20 mm słupa rtęci. Docisk i temperaturę można usunąć wcześniej, bezpośrednio po zaniku powierzchniowego odlepu, a tak zaformowane i wstępnie utwardzone półfabrykaty można poddawać ponownemu formowaniu termoplastycznemu i dotwardzać bezciśnieniowo do pełnego utwardzenia.

P r z y k ł a d II. W pomieszczeniu o wilgotności względnej powietrza $40 \pm 5\%$ i temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$, wysuszoną uprzednio w 105°C tkaninę szklaną z włókna rowingowego z apreturą silanową lub wolanową, nasycy się ciekłą żywicą epoksydową bez nieaktywnych rozcieńczalników, zmieszaną z katalizatorem półtutajowym typu kompleksu BF_3 w ilości 3 części wagowe na 100 części wagowych żywicy. Stosunek wagowy kompozycji żywicy do włókna wynosi 4:6. W trakcie sycenia formuje się dwuwarstwową wstęgę o wzajemnie prostopadłym układzie włókien wątku obu warstw. Formowanie dwuwarstwowej wstęgi prowadzi się w sposób ciągły, bez przecinania tkaniny. Uformowaną wstęgę dwuwarstwową zwija się w rulon. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów z bezrozpuszczalnikowych, ciekłych żywic epoksydowych i wypełniaczy włóknistych, szczególnie zorientowanych wzajemnie pod odpowiednim kątem włókien szklanych, bez operowania ciekłą żywicą epoksydową w procesie formowania wyrobów, z użyciem znanych katalizatorów polimeryzacji, typu półtutajowych kompleksów trójfluorku boru, **znamienny tym**, że polimeryzację ciekłej, bezrozpuszczalnikowej żywicy epoksydowej w układzie z wypełniaczem włóknistym rozdziela się na dwa odrębne stadia, z tym, że pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się bez dostępu powietrza w temperaturze 15-30°C, aż do uzyskania miękkiego żelu, natomiast drugie stadium polimeryzacji prowadzi się w procesie utwardzania wyrobu przy temperaturze powyżej 30°C z tym, że drugie stadium polimeryzacji można przerwać bezpośrednio po zaniku powierzchniowego odlepu, a tak zaformowany i wstępnie podtwardzony półfabrykat można ponownie poddawać formowaniu termoplastycznemu i dotwardzaniu w podwyższonej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że używa się specjalnie wysuszony wypełniacz włóknisty, a jego nasycenie kompozycją żywicy prowadzi się przy wilgotności względnej powietrza 30-60% i temperaturze 10-30°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że wypełniacz w postaci tkaniny, bezpośrednio po nasyceniu zwija się w rulon lub formuje zeń w sposób ciągły bez przecinania wstęgę dwuwarstwową o wzajemnie prostopadłym układzie włókien, przy czym włókna wątków sąsiednich warstw tworzą z osią wstęgi kąt 45° lub zbliżony.