

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242519 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432775**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.08.10 BUP 17/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.06 WUP 10/2023**

(51) MKP:

B32B 15/092 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL
Instituto Superior Técnico, Lizbona, PT
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
MONIKA OSTAPIUK, Lublin, PL
ANA CLARA LOPES MARQUES,
Moscavide-Portela, PT
BARBARA SUROWSKA, Lublin, PL
JAROSŁAW BIENIAŚ, Dąbrowica, PL
- (74) Pełnomocnik:
Tomasz Milczek, Lublin, PL
-

(54) Tytuł:

Laminat magnez-węgiel

PL 242519 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest laminat magnez-węgiel.

Dotychczas znane są laminaty na bazie aluminium z warstwami epoksydowymi z włóknami szklanymi, aramidowymi i węglowymi. Obecnie stosowane są w lotnictwie laminaty pod nazwą Glare® na bazie stopu aluminium z warstwą polimerową z włóknami szklanymi. Aktualnie poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe związane z dążeniem do obniżenia kosztów eksploatacji szczególnie w przemyśle lotniczym, gdzie paliwo generuje duże koszty. Ponadto dąży się, aby nowe materiały były lżejsze od poprzednich, przy zachowaniu tych samych, bądź korzystniejszych właściwości wytrzymałościowych i korozyjnych. Połączenie warstw magnezu i kompozytu epoksydowo-węglowego posiada korzystne właściwości wytrzymałościowe, szczególnie dzięki wysokiej sztywności włókien węglowych, a magnezu dzięki lekkości jako stopu metalu nieżelaznego. Problem w tym przypadku może stanowić występujące zjawisko korozji galwanicznej.

Znane są z polskich opisów patentowych nr PL 162006 (B1) i PL 183754 (B1) metody wytwarzania laminatów i laminaty, jednakże dotyczą one laminatów polimer-metal-polimer i tytan-ceramika. Ponadto patenty polskie nr PL232952 (B1) i PL232870 (B1) opisują laminat metalowo-polimerowy na bazie stopu tytanu. Polskie zgłoszenie patentowe nr PL407557 (A1) opisuje sposób wytwarzania i laminat aluminium-węgiel-aluminium.

Znany jest również z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP0312151 (A1) laminat metalowo-włóknisty złożony z naprzemiennie ułożonych i połączonych adhezyjnie cienkich blach metalowych oraz warstw kompozytu wzmacnianego włóknami szklanymi w osnowie polimerowej. Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US4500589 (A) znany jest laminat metalowo-włóknisty złożony z blach aluminiowych oraz warstw włókien aramidowych połączonych ze sobą za pomocą środka adhezyjnego. Natomiast ze zgłoszenia europejskiego nr EP2143559 (A1) znany jest materiał na bazie stopu magnezu i metoda wytwarzania.

Aktualny stan wiedzy na temat charakterystyki, procesów wytwarzania i zastosowania laminatów zawierających magnez i włókna węglowe został opisany w artykule „Zachowanie przy zginaniu laminatów hybrydowych CFRP / Mg o różnych grubościach warstw” przez M. C. Kuo i J. C. Huang w *Key Engineering Materials* vol. 274–276 (2004) str. 1153–11, jak również „Wytwarzanie wysokowydajnych kompozytów laminowanych magnezowo-węglowych / PEEK” przez X. Wu, Y. Pan, G. Wu, Z. Huang, R. Tian, S. Sun w *Advanced Composites Letters*, Vol. 26, Iss. 5, 2017 str. 168–172. Sposób przygotowania warstwy na magnezie i badania wytrzymałości zostały przedstawione w artykule „Wpływ przygotowania powierzchni na wytrzymałość międzywarstwową Mode I i Mode II laminatów CFRP / Mg” przez Y. Pan, G. Wu, Z. Huang, M. Li, S. Ji, Z. Zhang w *Surface & Coatings Technology* 319 (2017) na str. 309–317.

Niestety takie połączenie niesie za sobą ryzyko powstania korozji galwanicznej pomiędzy warstwą magnezu i kompozytu epoksydowo-węglowego, stąd poszukiwane są warstwy zabezpieczające i izolujące od siebie te warstwy. W ostatnich latach zaczęto rozwijać warstwy samonaprawiające się w odniesieniu do zabezpieczeń antykorozyjnych. Materiały samonaprawiające się należą do grupy materiałów inteligentnych, które zmieniają swoje właściwości w kontrolowany sposób w odpowiedzi na działanie bodźca zewnętrznego.

Obecnie jako materiał samonaprawiający się stosowane są mikrokapsułki zawierające środek naprawczy, które osadza się w matrycy polimerowej. Gdy w matrycy polimerowej powstają pęknięcia, środek naprawczy jest uwalniany z mikrokapsułek w celu sieciowania i naprawy pęknięć. Mikrokapsułkowanie środka naprawczego w rdzeniu można osiągnąć przez polimeryzację materiału otoczki jak opisują A. Adamus-Włodarczyk, E. Irzmańska, B. Brycki w artykule „Aktualny stan wiedzy o polimerach zdolnych do samonaprawy w aspekcie aplikacji do całogumowych rękawic ochronnych” w *POLIMERY* 2018, 63, nr 7–8 str. 495–502.

Wykazano w artykule „Aplikacje mikrokapsułek jako samonaprawiające się materiały polimerowe” S.N. Gan i N. Shahabudin w rozdziale książki „Mikrokapsułkowanie – procesy, technologie i przemysłowe zastosowania”, że mikrokapsułki wytwarzane przez mikrokapsułkowanie środka naprawczego w moczniku-formaldehydowym – UF, melaminie-formaldehydowej/melaminie-moczniku-formaldehydowym – MF/MUF i mikrokapsułkach z poliuretanu – PU są w stanie wytrzymać warunki przetwarzania w żywicach termoutwardzalnych oraz w materiałach kompozytowych.

W zabezpieczeniach przed korozją rozwijane są warstwy samonaprawiające się zawierające mikrokapsułki na przykład te opisane w amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US20130196071 (A1)

„Mikrokapsułkowanie reaktywnych diizocyjanianów i zastosowanie do samonaprawiających się powłok antykorozyjnych”, który opisuje mikrokapsułkę poliuretanową składającą się z produktu polimeryzacji prepolimeru diizocyjanianu metylenodifenyłu (MDI) z poliolem, przy czym mikrokapsułka poliuretanowa zawiera w środku również ciekły związek izocyjanianowy zamknięty w tej mikrokapsułce. Ujawnienie zapewnia również samonaprawiające się kompozycje powłokowe zawierające takie polimerowe mikrokapsułki i sposoby zapobiegania lub spowalniania korozji przy użyciu takich kompozycji powłokowych.

W artykule „Mikrokapsułkowanie izoforonu diizocyjanianu (IPDI) dla klejów jednoskładnikowych: działanie aktywnych mono-komponentów H i NCO” Mahboobeh Attaei, Mónica V. Loureiro, Mário Do Vale, José A. D. Condeço, Isabel Pinho, João C. Bordado i Ana C. Marques w *Polymers* 2018, 10(8), 825; opisano proces wytwarzania mikrokapsulek i ich skład. Mikrokapsułki zawierają powłokę poliuretanową – PU i zawarty w środku diizocyjanian izoforonu, które są przyjazne środowisku i mają zdolności samonaprawiające się w połączeniu z innymi komponentami np. metalem lub gumą.

Celem wynalazku jest uzyskanie laminatu magnez-węgiel z warstwą samonaprawiającą się.

Istotą laminatu magnez-węgiel posiadającego arkusze blachy magnezowej z warstwami anodowymi, warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego i mikrokapsułki, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo, według wynalazku, jest to, że składa się z arkuszy blachy magnezowej o grubości od 0,25 mm do 0,5 mm każdy, które posiadają na obu powierzchniach warstwy anodowe o grubości od 5 μm do 20 μm każda. Warstwy anodowe przylegają adhezyjnie do warstw samonaprawiających się posiadających grubość od 5 μm do 0,25 mm każda i składających się z mikrokapsulek o wielkości od 5 μm do 100 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej. Pomiedzy warstwami samonaprawiającymi się nałożone są cztery jednakowe warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego połączone ze sobą za pomocą klejenia. Każda z czterech warstw kompozytu epoksydowo-węglowego posiada grubość 0,131 mm.

Korzystnie jest, gdy każda z warstw samonaprawiających się posiada grubość 35 μm .

Korzystnie jest, gdy każda z warstw anodowych posiada grubość 8 μm .

Korzystnie jest, gdy każdy z arkuszy blachy magnezowej posiada grubość 0,3 mm.

Korzystnie jest, gdy mikrokapsułki w warstwach samonaprawiających się mają wielkość 10 μm .

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że otrzymuje się laminat magnez-węgiel o wysokich właściwościach antykorozyjnych oraz wysokich właściwościach wytrzymałościowych, oraz tym, że do anodowanej blachy magnezowej z warstwą samonaprawiającą się dobrze przylega warstwa kompozytu epoksydowo-węglowego. Laminat zawiera warstwę samonaprawiającą się, która odbudowuje mikropęknięcia oraz zapobiega występowaniu zmian korozyjnych, a także stanowi warstwę izolującą anodowany magnez od warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego.

Wynalazek został przedstawiony w przykładzie wykonania na schematycznym rysunku, który przedstawia przekrój poprzeczny laminatu magnez-węgiel z warstwami samonaprawiającymi się.

Przykład 1

Laminat magnez-węgiel składa się z czterech jednakowych warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, które połączono ze sobą za pomocą klejenia. Po obu stronach warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego znajduje się warstwa 1 samonaprawiająca się o grubości 5 μm składająca się z mikrokapsulek 4 o wielkości 5 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej, przy czym każda mikrokapsułka składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo. Arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,3 mm posiadają na obu powierzchniach warstwy 2 anodowe o grubości 5 μm przylegające adhezyjnie do warstw 1 samonaprawiających się.

Przykład 2

Laminat magnez-węgiel składa się z czterech jednakowych warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, które połączono ze sobą za pomocą klejenia. Po obu stronach warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego znajduje się warstwa 1 samonaprawiająca się o grubości 0,25 mm składająca się z mikrokapsulek 4 o wielkości 100 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej, przy czym każda mikrokapsułka składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo. Arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,5 mm

posiadają na obu powierzchniach warstwy 2 anodowe o grubości 20 μm przylegające adhezyjnie do warstw 1 samonaprawiających się.

Przykład 3

Laminat magnez-węgiel składa się z czterech jednakowych warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, które połączone ze sobą za pomocą klejenia. Po obu stronach warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego znajduje się warstwa 1 samonaprawiająca się o grubości 35 μm składająca się z mikrokapsułek 4 o wielkości 10 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej, przy czym każda mikrokapsułka składa się z powłoki poliuretanowej z polilizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo. Arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,25 mm posiadają na obu powierzchniach warstwy 2 anodowe o grubości 8 μm przylegające adhezyjnie do warstw 1 samonaprawiających się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Laminat magnez-węgiel posiadający arkusze blachy magnezowej z warstwami anodowymi, warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego i mikrokapsułki, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z polilizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo **znamienny tym**, że składa się z arkuszy (3) blachy magnezowej o grubości od 0,25 mm do 0,5 mm każdy, które posiadają na obu powierzchniach warstwy (2) anodowe o grubości od 5 μm do 20 μm każda, przy czym warstwy (2) anodowe przylegają adhezyjnie do warstw (1) samonaprawiających się posiadających grubość od 5 μm do 0,25 mm każda i składających się z mikrokapsułek (4) o wielkości od 5 μm do 100 μm , połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej, zaś pomiędzy warstwami (1) samonaprawiającymi się nałożone są cztery jednakowe warstwy (5) kompozytu epoksydowo-węglowego połączone ze sobą za pomocą klejenia, przy czym każda z czterech warstw (5) kompozytu epoksydowo-węglowego posiada grubość 0,131 mm.
2. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każda z warstw (1) samonaprawiających się posiada grubość 35 μm .
3. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każda z warstw (2) anodowych posiada grubość 8 μm .
4. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każdy z arkuszy (3) blachy magnezowej posiada grubość 0,3 mm.
5. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mikrokapsułki (4) w warstwach (1) samonaprawiających się mają wielkość 10 μm .

Rysunek

