

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 950

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 12 80
(21) PV 8494-80

(51) Int. Cl.³ B 32 B 27/38
C 08 L 63/02

(40) Zveřejněno 31 07 81
(45) Vydáno 18 10 82

(75)

Autor vynálezu WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM
NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM
WIESNEROVÁ LUDMILA ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Modifikované vláknité materiály

Vynález se týká oboru výroby laminátů, kompozitů a prepregů. Je řešen problém potlačení navlhavosti vláken a zlepšení adheze mezi vláknem a pojivem. Podstatou vynálezu je, že se vlákno povleče elastickým filmem epoxidového kaučuku, který jednak zamezí přístupu vlhkosti k vláknu, jednak zajistí velmi dobrou adhezi k pojivu. Vynálezu může být využito při výrobě laminátů, prepregů a kompozitů.

Předmětem vynálezu jsou vláknité materiály modifikované povlečením filmem epoxidového kaučuku.

Epoxidové lamináty a lisovací hmoty obsahující vláknitá plniva nacházejí v posledních letech stále širší uplatnění v různých odvětvích průmyslu. Příčinou jsou zejména velmi dobré mechanické vlastnosti, korozní odolnost a zdravotní nezávadnost výrobků. Požadavky na snižování váhy výrobků nutí konstruktéry požadovat stále kvalitnější lamináty a lisovací hmoty, přičemž kvalitou je zde míněna především mechanická odolnost vůči rozličným druhům funkčních faktorů /rázové šoky, tepelné šoky, vibrace atd./. Dnes je známo, že v největší míře ovlivňuje tyto parametry především dobré spojení ztužujícího vlákna s termosetickou pryskyřicí použitou v roli pojiva. Bylo nalezeno, že v řadě případů se pevnost laminátů zvyšuje až o 30 %, jestliže se zlepši adheze pojiva k povrchu vlákna. V opačném případě, kdy je adheze nedostačující, dochází během mechanického namáhání k postupnému oddělování vláken od pojiva a do vzniklých štěrbin vzlíná voda, případně pracovní kapaliny, čímž se rychlost postupující degradace laminátu prudce zvyšuje a souběžně lze pozorovat i prudký pokles mechanických a elektrických parametrů laminátu či lisovaného výrobku. Zatím se nepodařilo najít způsob zvýšení adheze pojiva k povrchu vlákna, který by měl univerzální platnost a umožnil dosáhnout hodnot blízkých se teorii. Podle známého stavu techniky se dosahuje jistého zvýšení adheze jednak složitými a náročnými úpravami struktury pojiva, jednak povlékáním vlákna filmem rozličných látek, majících za cíl vytvořit silně adhezivní mezivrstvu mezi vláknem a pojivem. V některých případech bylo dosaženo jistého zlepšení adheze, projevujícího se i dílčím zlepšením mechanických hodnot, mnohdy však za cenu zhoršení tepelné stability, zvýšení navlhavosti a často i zvýšení výrobních nákladů nebo spotřeby energií. Při rozboru problému se ukázalo, že hlavní příčinou uvedených nedostatků je /vedle malé adheze/ tvrdost a křehkost povrchu vlákna i povrchu pryskyřičného vytvrzeného pojiva. Přistupuje k tomu skutečnost, že některá vlákna /uhliková, grafitová, kovová/ mají tak nízký obsah povrchových polárních skupin, že k pojivu nepřilnou a chovají se jako dokonale separované segmenty.

Nyní je zjištěno, že lze připravit modifikovaná minerální, uhliková, grafitová, kovová a jiná vlákna tak, že se tato vlákna obalí filmem epoxidového kaučuku, vznikajícího vulkanizací epoxidových elastomerů o střední molekulové hmotnosti 400 až 4 000 a obsahu epoxidových skupin 0,05 až 0,50 mol/100 g aminickými vulkanizátory o střední molekulové hmotnosti 60 až 1 000, obsahujícími v molekule nejméně dva atomy dusíku a nejméně tři aktivní vodíky. Vlákna podle vynálezu jsou v podstatě pevně obalena pružným a pevným epoxikaučukovým obalem nepatrné tloušťky, který má vynikající adhezi nejen k epoxidovému pojivu, polyesterovému pojivu, fenoplastům, polyuretanům a dalším typům pryskyřičných pojiv, ale i k vlastnímu vlákně. Podle způsobu přípravy laminátů, lze dosáhnout zlepšení parametrů laminátů o 15 až 100 % ve srovnání s lamináty obsahujícími vlákna neupravená. Příprava modifikovaných vláken podle vynálezu je možná celou řadou způsobů. Nejčastěji se používá nanášení směsi epoxidového elastomeru s vulkanizátorem ve formě 5 až 50% roztoku v těkavých rozpouštědlech. Při aplikaci nízkoviskózních elastomerních kompozic není používání těkavých rozpouštědel nutné a tyto kompozice se mohou aplikovat na vlákna přímo máčením nebo postřikem. Po oddělení pře-

bytečného modifikačního činidla - odmačkáním, odstředěním, lisováním apod. - se případně nechá odpařit rozpouštědlo a při teplotách obvykle 10 až 30 °C se nechá proběhnout vulkanizace. V případě potřeby se vulkanizace může provést i při teplotách do 100 °C nebo i při teplotách kolem 0 °C a nižších, ovšem s použitím urychlovačů vulkanizace /fenolické sloučeniny, kyseliny, polyoly atd./. Povlečení filmem epoxidového kaučuku přináší zřetelné až výrazné zlepšení adheze všech známých vláknitých materiálů k pryskyřičnému pojivu, vyjma vláken z vysoce lipofilních termoplastů /polyetylen, polypropylen/, u nichž je zvýšení adheze malé. Modifikované vláknité materiály podle vynálezu lze připravit z minerálních vláken /azbest, tavený čedič, sklo, tavený křemen apod./, přírodních a syntetických textilních vláken /juta, kapok, bavlna, vlna, polyamidy, polyester, polyimidy atd./, kovových vláken, uhlíkových vláken, grafitových vláken apod. Tloušťka naneseného filmu není univerzální a optimální hodnoty se mohou lišit podle struktury vlákna, druhu materiálu, složení pryskyřičného pojiva, způsobu výroby laminátů a uplatnění výrobku. Volbou elastomeru a pojiva lze ve značně širokých mezích ovlivňovat pružnost, tažnost a houževnatost filmu na vláknu, ale i jeho adhezi k rozličným pojivům.

Pro přípravu modifikovaných vláknitých materiálů podle vynálezu se používají kapalné epoxidové elastomery, vznikající smísením glycidylesterů polymerních dikarboxylových kyselin o střední funkčnosti 1,95 až 2,5 nebo glycidylesterů polyoxyalkylenglykolů o střední molekulové hmotnosti 500 až 3 500 s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi na bázi diaminu, rezorcinu, hydrochinonu nebo bisfenolu F, jejichž střední molekulová hmotnost je nejvýše 450. Obsah epoxidových pryskyřic v kapalném elastomeru se pohybuje obvykle mezi 10 až 70 % hmot. Dále lze použít kapalné epoxidové elastomery připravitelné z epoxidových telechelických předpolymerů o střední molekulové hmotnosti 450 až 3 800 a epoxidových reaktivních ředidel, zejména nízkomolekulárních alifatických epoxidových pryskyřic na bázi alkoholů nebo polyolů, nebo bis-(glycidyleterů) diolů, glycidyluretany, glycidylestery karboxylových kyselin, glycidylsulfidy, glycidylaminy apod. Epoxidové telechelické předpolymery se připravují nejčastěji adicí 2 molů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 220 až 450 s dikarboxylovými polymery nebo dikarboxylovými kyselinami o střední molekulové hmotnosti 100 až 4 000. Vhodné telechelické předpolymery lze získat i adicí epoxidové pryskyřice na dikarboxylové polyesteru o střední molekulové hmotnosti nejvýše 4 000. V řadě případů se dosahuje velmi dobrých výsledků při použití kapalných epoxidových elastomerů, v nichž jsou epoxidová reaktivní ředidla nahrazena estery kyseliny akrylové s alifatickými, cykloalifatickými nebo alkylaromatickými alkoholy či polyoly. Nejčastěji se používají diakrylové estery etylenglykolu, butandiolu, butylakrylát apod. Vulkanizace se uskutečňuje polyaminickými látkami, které mají v molekule nejméně dva atomy dusíku a nejméně tři aktivní vodíky, jejich střední molekulová hmotnost dosahuje 60 až 1 000. Jsou to nejčastěji polyetylenpolyaminy, polypropylenpolyaminy, etylendiamin, propylendiamin, butylendiamin, hexametylendiamin, trimetylhexametylendiamin, izofofondiamin, cyklohexandiamin, diaminodicyklohexylmetan, diaminodicyklohexylpropan, xylilendiamin, menthandiamin, jejich směsi nebo polyaminoamidy, jiné kondenzáty nebo adukty na jejich bázi /adukty s polyizokyanáty, dikyan-

diamidem, polyakryláty atd./.. Množství polyaminického vulkanizátoru se pohybuje v mezích 100 až 200 % teorie, závisle na požadovaných parametrech vzniklého vulkanizátu. Vláknem opatřené filmem epoxidového kaučuku má vynikající adhezi ke všem známým pojivům na bázi epoxidových, polyesterových nebo polyuretanových pryskyřic, má nepatrnou navlhavost, přičemž jeho původní mechanická pevnost a ohebnost zůstane zachována.

Příklad 1

Uhlíkaté vlákno, připravené karbonizací polyakrylonitrilu se ponoří do lázně složené z 0,5 hmot. dílu polyaminoamidové pryskyřice o aminovém čísle 155 mgKOH/g a střední molekulové hmotnosti 832 na bázi trimethylhexametylendiaminu a dimerních mastných kyselin, 0,8 hmot. dílu kapalného epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 866 a obsahu epoxidových skupin 0,231 mol/100 g a 98,7 hmot. dílů toluenu a izopropanolu /4 : 1/. Vláknem se z lázně vyjme a ponechá volně na vzduchu odkapat. Po volném odpaření směsi rozpouštědel proběhne vulkanizace při pokojové teplotě za 48 hodin. Přírůstek hmotnosti upraveného vlákna je 1,32 % hmot.

Použitý kapalný epoxidový elastomer byl připraven smísením 80 hmot. dílů aduktu dimerních mastných kyselin s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí /v molárním poměru 1 : 2/ a 20 hmot. dílů alifatické epoxidové pryskyřice na bázi butandiolu.

Příklad 2

Vyžíhané skelné vlákno se ponoří do směsi složené ze 100 hmot. dílů diglycidylesterů dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 729, obsahu epoxidových skupin 0,267 mol/100 g a viskozitě 345 mPa.s/25 °C a 10,7 hmot. dílů trimethylhexametylendiaminu. Vláknem se odstředí a při teplotě 60 °C se nechá proběhnout vulkanizace po dobu 24 hodin. Přírůstek hmotnosti vlákna je 5,8 % hmot.

Příklad 3

Azbestové vlákno se vysuší a ponoří do lázně složené ze 3,8 hmot. dílu aduktu 2 molů rezorcindiglycidylesteru s 1 molem dikarboxylového kopolymeru butadien-akrylonitril o střední molekulové hmotnosti 3 890 a obsahu epoxidových skupin 0,051 mol/100 g, 1,0 hmot. dílu etylenglykoldiakrylátu, 1,0 hmot. dílu izoforondiaminu a 94,2 hmot. dílu toluenu. Nasáklé vlákno se mezi pryžovými válci odmačká a po odpaření toluenu se nechá při 10 až 15 °C proběhnout vulkanizace během 3 dnů. Přírůstek hmotnosti vlákna činí 6,1 % hmot. Takto upravené vlákno je nenavhlavé a nepraší.

Příklad 4

Uhlíkaté vlákno použité v příkladu 1 se ponoří do lázně složené z 10,0 hmot. dílu epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 452 a obsahu epoxidových skupin 0,218 mol/100 g a obsahu akrylových skupin 0,225 mol/100 g, 0,67 hmot. dílu etylendiaminu a 89,33 hmot. dílu směsi toluenu s izopropanolem /3 : 1/. Vláknem se z lázně vyjme, nechá odkapat a

po volném odpaření rozpouštědel se nechá proběhnout vulkanizace. Přírůstek hmotnosti vlákna činí 3,85 % hmot. Epoxidový elastomer se skládá z 50 hmot. dílů diglycidylesterů polymerních karboxylových kyselin o střední molekulové hmotnosti 596 a 50 hmot. dílů diakrylového esteru polyetylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 308.

Příklad 5

Měděné vlákno se ponoří do lázně složené z 1,00 hmot. dílu epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 3 750 a obsahu epoxidových skupin 0,053 3 mol/100 g, 0,13 hmot. dílu aminického vulkanizátoru o střední molekulové hmotnosti 978 a vodíkovém ekvivalentu 244,5 a 98,87 hmot. dílu rozpouštědla, které se skládá z toluenu, acetonu a etanolu /2 : 1 : 1/. Vlákno se vyjme z lázně, odstředí a nechá se proběhnout vulkanizace při 60 °C po dobu 12 hodin. Přírůstek hmotnosti vlákna činí 0,98 % hmot. Epoxidový elastomer se připravuje reakcí dvou molů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 400 s jedním molem nízkomolekulárního karboxylového polybutadienového kaučuku o střední molekulové hmotnosti 2 950.

Vulkanizát vznikne reakcí dvou molů diaminodicyklohexylmetanu s jedním molem diakrylového esteru polyetylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 450.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Modifikované vláknité materiály, vyznačené tím, že se skládají z minerálních, skleněných, uhlíkových, grafitových, kovových, syntetických nebo přírodních vláken, povlečených filmem epoxidového kaučuku připraveného vulkanizací epoxidových elastomerů o střední molekulové hmotnosti 400 až 4 000 a obsahu epoxidových skupin 0,05 až 0,50 mol/100 g aminickými vulkanizátory o střední molekulové hmotnosti 60 až 1 000, obsahujícími v molekule nejméně dva atomy dusíku a nejméně tři aktivní vodíky.