



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 29.12.79 (21) 2863004/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

Дата опубликования описания 23.12.81

(11) 891723

(51) М. Кл.³

С 08 L 67/06
В 32 В 27/36

(53) УДК 678.067.5
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Г.В. Бровак, М.И. Рудич, Н.Ф. Порохова,
С.М. Морякова, В.М. Ильин и С.К. Спиридонова

(71) Заявители

Центральный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт и Калининский завод стеклопластиков и стекловолокна

(54) СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЙ ПРЕСС-МАТЕРИАЛ

1

Изобретение относится к композициям высокомолекулярных соединений и касается рулонных стеклопластиков-полуфабрикатов, предназначенных для изготовления крупногабаритных тонкостенных деталей методом прессования.

Известны стекловолокнистые пресс-материалы, которые характеризуются требуемой скоростью загущения, содержащие гидроокиси и окиси щелочно-земельных металлов (Mg, Ca) или сочетания их с органическими продуктами [1].

Однако указанные загустители хорошо работают только с ненасыщенными полиэфирными смолами, содержащими высокореактивные мономеры типа стилола. Смолы с менее реакционными олигомерами, например олигоэфиракрилатами, загущаются плохо. Кроме того, присутствие в составе гидроокисей и окисей щелочноземельных металлов значительно повышает водопоглощение отпрессованных изделий.

Известны составы, имеющие систему загустителей, содержащие 4 вес. ч. полизоцианата и 1-2 вес. ч. MgO. Эти составы дают хорошо загущенные материалы на основе стиролсодержащих ненасыщенных полиэфиров [2] - [4].

2

Однако они имеют недостаточную водостойкость из-за наличия в составе окиси магния.

Наличие загустителя в указанных составах стекловолокнистых пресс-материалов приводит к значительному короблению отпрессованных изделий, связанному с большими внутренними напряжениями. Кроме того, внутренние напряжения в пластике являются следствием многокомпонентности гетерогенной системы, неравномерной и некачественной пропитки минеральных наполнителей и их распределением в материале за счет большого поверхностного натяжения на границе раздела двух фаз.

Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбируясь на поверхности наполнителей, способствуют их лучшему смачиванию и диспергированию, существенно снижают поверхностное натяжение при производстве паст красителей и способствуют перераспределению внутренних напряжений [5].

Наиболее близким к предлагаемому является стекловолокнистый пресс-материал, содержащий полиэфирную ненасыщенную смолу, состоящую из поли-

30

эфира и мономера или олигомера, каолин, тальк, аэросил, инициатор полимеризации перекисного типа и стекловолоконный армирующий наполнитель.

Состав этого стекловолоконного пресс-материала позволяет получать рулонный полуфабрикат, имеющий высокую текучесть, длительную жизнеспособность, он обеспечивает получение изделий с повышенными механическими свойствами [6].

Однако известный стекловолоконный пресс-материал характеризуется недостаточной скоростью загущения, длительным сроком вызревания, большим разбросом механических свойств отпрессованных изделий, повышенным водопоглощением при его изготовлении в промышленных условиях (около 1,5%), а также значительным короблением получаемых из этого материала тонкостенных изделий. Кроме того, при загущении известного пресс-материала происходит выпотевание из него мономерной или олигомерной составляющей.

Цель изобретения - улучшение технологических свойств, повышение водостойкости изделий на его основе и снижение их коробления.

Поставленная цель достигается тем, что в стекловолоконный пресс-материал, в состав которого входят раствор полиэфирной ненасыщенной смолы в мономере или олигомере, каолин, аэросил, инициатор полимеризации и стекловолоконный наполнитель на основе рубленых нитей, дополнительно вводят полиизоцианат и поверхностно-активное неионогенное вещество, при следующем соотношении компонентов, вес. ч.:

Раствор полиэфирной ненасыщенной смолы	100
Инициатор полимеризации	1-3
Поверхностно-активное вещество	0,05-1,0

Аэросил	1-3
Каолин	30-70
Полиизоцианат	5-15
Стекловолоконный наполнитель	40-130

5 Полиэфирная ненасыщенная смола, каолин, полиизоцианат, аэросил, инициатор полимеризации, поверхностно-активное вещество являются связующим, в которое может также входить внутренняя смазка, например стеарат цинка, стеарат кальция, разделитель - кремнийорганическая жидкость № 5, различные пигменты и красители, а также специальные добавки, способствующие повышению огнестойкости, грибоустойчивости, и т.д.

10 П р и м е р 1. Для получения стекловолоконного пресс-материала были приготовлены три композиции связующего следующего состава, вес. ч.:

20 полиэфирная ненасыщенная смола НПС-609-21М, представляющая собой раствор ненасыщенного полиэфира в диметакрилате триэтиленгликоля ТГМ-3 100; аэросил 1,2; каолин 66; инициатор полимеризации (перекись дикумила) 1,9; разделитель (кремнийорганическая жидкость № 5) 1,5; поверхностно-активное вещество (синта-мид 5) 0,1, отличающееся друг от друга содержанием полиизоцианата, равным в каждой композиции соответственно 5, 7 и 15.

30 Композиции связующего готовились в смесителях с лопастной мешалкой.

35 Приготовление стекловолоконного пресс-материала проводилось на вальцепропиточной установке для производства стекловолоконного пресс-материала. В качестве армирующего наполнителя использовался мат на основе рубленых стеклянных нитей, который пропитывался связующим в соотношении 30:70.

40 Технологические и механические свойства стекловолоконного пресс-материала приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Показатели	Пресс-материал			
	Известный	Предлагаемый с содержанием полиизоцианата, вес. ч.		
		5	7	15
Время вызревания материала, при комнатной температуре, ч	Не менее 120	96	72	Менее 20
Выпотевание мономера при вызревании	Выпотевание мономера увеличивается по мере вызревания и хранения материала	Не выпотевает		

Продолжение табл. 1

Показатели	Пресс-материал			
	Известный	Предлагаемый с содержанием полиизоцианата, вес.ч.		
		5	7	15
Липкость материала	Сохраняет липкость весь срок хранения	Не липнет после вызревания		
Разброс прочностных показателей, %	100	98	54	98
Водопоглощение, %	1,5	0,3	-	0,4

Как видно из табл. 1, время вызревания материала, выпотевание мономера или олигомера, липкость материала, разброс прочностных показателей значительно лучше, чем у известного состава. Оптимальное содержание полиизоцианата находится в пределах 5-15 вес. ч.

Отсутствие выпотевания и хорошее загущение позволяет получать постоянный состав материала, обеспечивает равномерное распределение армирующего стеклонаполнителя, приводит к снижению разброса прочностных показателей в изделии, уменьшает в 1,5-2 раза технологический цикл вызревания, снижает отходы и брак при переработке.

Отсутствие окиси магния в композиции приводит также к снижению в 2-3 раза водопоглощения отвержденного материала.

Пример 2. Для получения стекловолоконного пресс-материала были

20 приготовлены три композиции связующего следующего состава, вес.ч.: полиэфирная ненасыщенная смола НПС-609-21М, аэросил 1,2; каолин 66; перекись дикумила 1,9; кремнийорганическая жидкость № 5 2,5; полиизоцианат 10, отличающиеся друг от друга содержанием ПАВ (синтаид 5) равным в каждой композиции 0,05, 0,1 и 1,0 соответственно. Композиции связующего готовились в смесителе с лопастной мешалкой. Пропитка стекловолоконного наполнителя связующим проводилась на вальцепопиточной установке для производства стекловолоконного пресс-материала. В качестве армирующего наполнителя использовался мат на основе рубленых стеклянных нитей, который пропитывался связующим в соотношении 30:70.

Полученные отпрессованные материалы имели характеристики, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	Пресс-материал			
	Известный	Предлагаемый с содержанием синтаида 5, вес.ч.		
		0,05	0,1	1,0
Прогиб (δ), мм	3,3	3,0	1,5	3,25
Распрямляющая нагрузка (P), кг	3,7	2,0	3,0	2,7
Коэффициент коробления ($P\delta$)	12,2	6,0	4,5	8,8

Из табл. 2 видно, что коробление отпрессованных пластин размером 300x180x3 меньше в 2 раза, чем у известного состава. Оптимальное содержание ПАВ находится в пределах 0,05-1,0 вес. ч.

60 Пример 3. Для получения опытных партий стекловолоконного пресс-материала и деталей из него были изготовлены стандартная композиция, имеющая состав, вес.ч.: ненасыщенная полиэфирная смола ПН-1 100; пе-

рекись дикумила 2,0; аэросил 1,3; кремнийорганическая жидкость № 5 1,0; стеарат кальция 2,0; каолин 60; окись магния 3,0, а также аналогичная композиция, отличающаяся по составу

наличием 0,1 вес.ч. ПАВ (синта-мид 5).

Сравнительные показатели по короблению пластин, изготовленных из этих рецептур, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Показатели	Композиция	
	без ПАВ	с ПАВ
Прогиб (δ), мм	17,2	7,2
Распрямляющая нагрузка (Р), кг	1,2	0,5
Коэффициент коробления ($P\delta$)	20,6	3,6

Из указанных композиций были отпрессованы опытные партии крупногабаритных деталей, в том числе карнизы вагонных рам (990x105x3).

Замеры плоскостности карнизов рам показали, что детали из предлагаемой рецептуры имели коробление в 1,5-2 раза меньше, чем у деталей из стандартной рецептуры.

Приготовление стекловолокнистого пресс-материала и прессование из него деталей проводилось по технологическому режиму и на оборудовании, принятыми для известной стандартной рецептуры.

20

Дополнительно проведенные исследования показали, что наиболее эффективным ПАВ является неионогенные ПАВ. Наилучшие результаты получены на синтамиде 5 и синтамиде 10.

25

Можно применять и другие ПАВ неионогенного типа. Например синтанол ДС-10 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов).

30

В табл. 4 представлено влияние синтамида 10 на механические свойства и коробление стекловолокнистого пресс-материала. Приготовление и состав были аналогично примеру 2, но вместо синтамида 5 применяли синтамид 10.

Т а б л и ц а 4

Показатели	Известный	Пресс-материал		
		Предлагаемый с содержанием синтамида 10, вес. ч.		
		0,05	0,2	1,0
Прогиб, мм	3,3	2,5	3,4	1,8
Коэффициент коробления	12,2	7,0	8,1	10,1
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	800-1000	800-1000	850-1100	850-1100
Предел прочности при изгибе, кгс/см ²	1600-1900	1800-2000	1800-1900	1950-2100
Удельная ударная вязкость, кг, см/см ²	60-70	65-75	65-75	65-70
Водопоглощение, %	1,5	0,25	0,3	0,4
Растекаемость	100	100	100	100
Скорость отверждения, с	80	80	80	80

Формула изобретения

Стекловолоконный пресс-материал, содержащий стекловолоконный армирующий наполнитель на основе рубленых нитей и связывающее, включающее раствор полиэфирной ненасыщенной смолы в мономере или олигомере, инициатор полимеризации, каолин и аэросил, отличающийся тем, что, с целью улучшения технологических свойств, повышения водостойкости изделий на его основе и снижения их коробления, он дополнительно содержит полиизоцианат и неионогенное поверхностно-активное вещество при следующем соотношении компонентов, вес.ч.

Раствор полиэфирной ненасыщенной смолы	100
Инициатор полимеризации	1-3
Каолин	30-70
Аэросил	1-3
Полиизоцианат	5-15
Неионогенное поверхностно-активное вещество	0,05-1,0
Стекловолоконный армирующий наполнитель на основе рубленых нитей	40-130

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Седов Л.Н. Состав и свойства полиэфирных связующих для пресс-композиций. Технология изделий из полиэфирных премиксов и препрегов. Материалы семинара. МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1975.
2. Патент Японии № 29792/77, кл. 26(3)C51, опублик. 1977.
3. Патент США № 4067845, кл. 260-40, опублик. 1978.
4. Телешов В.А. и Бельник А.Р. Тенденции развития производства и применения полиэфирных пресс-материалов. Технология изделий из полиэфирных премиксов и препрегов. Материалы семинара: МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1975.
5. Толстая С.Н. и Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., "Химия", 1976.
6. Авторское свидетельство СССР № 341808, кл. С 08 L 67/06, 1969 (прототип).

Редактор В. Иванова

Составитель В. Чистякова
Техред А. Ач

Корректор Г. Решетник

Заказ 11146/36

Тираж 533

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4