

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240191**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409359**

(22) Data zgłoszenia: **03.09.2014**

(51) Int.Cl.

B29C 70/84 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania hybrydowego materiału kompozytowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.03.2016 BUP 06/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2022 WUP 09/22

(73) Uprawniony z patentu:

**KOWALSKI MACIEJ SPECJALISTYCZNY
ZAKŁAD TAPICERSTWA KOMUNIKACYJNEGO
TAPS, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MACIEJ KOWALSKI, Seligów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Dziubińska

PL 240191 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hybrydowego materiału kompozytowego przeznaczonego do wytwarzania różnego rodzaju elementów konstrukcyjnych płaskich, kształtowanych zwłaszcza przestrzennych mających zastosowanie przy budowie jachtów, samolotów, w przemyśle motoryzacyjnym czy kolejnictwie.

Znana jest z opisu wynalazku CN103275479 technologia wytwarzania prepregu w postaci taśmy utworzonej z przędzy z włókien szklanych impregnowanych poliuretanem. Utworzona według wynalazku taśma cechuje się odpornością na rozciąganie, dobrą odpornością na uderzenia i ma właściwości izolacyjne. Znane są także ze zgłoszenia wynalazku WO 2009055666 materiały kompozytowe wytworzone na różnym podłożu przez powlekane lub impregnowanie podłoża z materiałami wzmacniającymi. W rozwiązaniu tym kompozycje utwardzalne mogą być w formie proszku, zawiesin lub cieczy, zaś powlekane kompozycją utwardzalną może być przez rozpylanie, polewanie, powlekane różnego rodzaju. Znana jest z opisu polskiego wynalazku PL 216074 B1 kompozycja reaktywnych żywic oraz materiał kompozytowy o przenikających się sieciach polimerowych. Kompozycja reaktywnych żywic jest szczególnie przydatna do przesycania wzmocnień włóknistych w postaci rovingu, tkanin lub mat z włókien: szklanych, węglowych, bazaltowych, aramidowych oraz kompozycji składających się z włókien różnych typów, pozwalając w ten sposób na otrzymywanie materiałów kompozytowych o wysokich parametrach wytrzymałości mechanicznej. Znana jest także z opisu wynalazku PL 214054 B1 ciekła kompozycja żywic o obniżonej lepkości stanowiąca mieszaninę różnych składników stosowana do wytwarzania wielowarstwowych materiałów kompozytowych. Znana jest także jedno-komponentowa żywica w postaci proszku, trwała i łatwa do aplikacji w temperaturze pokojowej ale z wyraźnym rozgraniczeniem temperatury uplastycznienia, zdecydowanie powyżej temperatury pokojowej i wyższej od temperatury uplastycznienia temperatury sieciowania/utwardzania, z opisu zgłoszonego wynalazku PL105405 A1 (opublikowanego także jako PL 229308 B1).

Celem wynalazku jest technologia wytwarzania hybrydowych materiałów kompozytowych z wykorzystaniem niehartowanych, duroplastycznych matryc zbrojonych elementami włókien lub innych materiałów, tworzących zewnętrzne warstwy na rdzeniach wytwarzanych w technologii sztywnych spienianych i niespienianych systemów zwłaszcza systemów poliuretanowych. Celem jest także wykorzystywanie duroplastycznych tworzyw z uwagi na ich wysoką wytrzymałość mechaniczną, trwałość chemiczną, małą chłonność wilgoci i ograniczoną przepuszczalność dla pary wodnej.

Sposób wytwarzania hybrydowego materiału kompozytowego charakteryzuje się tym, że na powierzchni rdzenia ze sztywnego poliuretanu o gęstości pozornej od 100 kg/m^3 do 1500 kg/m^3 wytwarza się struktury kory kompozytu przez umieszczenie wzmocnienia w postaci włókien naturalnych i/lub sztucznych, następnie nanosi się sproszkowaną jedno-komponentową modyfikowaną żywicę o temperaturze topnienia poniżej temperatury sieciowania, którą stosuje się jako żywicę epoksydową i/lub poliestrowo-epoksydową albo poliestrową, po czym ogrzewa całość, upłynniając żywicę, a następnie pod wpływem ciśnienia zewnętrznego impregnuje włókna wzmocnienia zbrojenia, aż do osiągnięcia powierzchni rdzenia, podnosi temperaturę przekraczającą temperaturę sieciowania matrycy, utwardza całość a następnie schładza, utralając kształt i trwale zespalając.

W sposobie według wynalazku tworzenie prepregu i jego sieciowanie oraz utwardzanie struktury odbywa się rozdzielnie etapami.

W sposobie złożoną warstwę zewnętrzną w postaci bądź elementu gotowego bądź w postaci prepregu /ukształtowanego/ ale jeszcze nieutwardzonego zalewa się lub wtryskuje systemem poliuretanowym, a następnie formuje gotowy element hybrydowy.

W rozwiązaniu jest możliwy także mieszany sposób łączenia płaskich struktur, po obydwu stronach rdzenia przez pokrycie warstwami matrycy z tekstylnymi zbrojeniami w trakcie sieciowania/utwardzania.

Postępując zgodnie z wynalazkiem, materiał stanowiący osnowę warstw może być wielokrotnie wstępnie formowany.

Cechą szczególną, dzięki której dwa odmienne systemy w tej technologii funkcjonują jako integralna całość, to wysoka adhezja powstającej matrycy w warstwie kory kompozytu, gdy przechodzi z fazy uplastycznionej do trwałego tworzywa, przy sieciowaniu rdzenia konstrukcyjnego otrzymanego ze sztywnego poliuretanu.

Opracowana technologia jest złożeniem dwóch metod stosowanych przy wytwarzaniu elementów tworzywowych i kompozytowych. W rozwiązaniu według wynalazku stosowane jest jednocześnie wykorzystanie zbrojonych elementami włókien, niehartowanych, duroplastycznych matryc w postaci proszku zawierającego wszystkie niezbędne składniki do reakcji utwardzania z rdzeniami wytwarzanymi w technologii sztywnych spienianych lub niespienianych systemów poliuretanowych. W rozwiązaniu możliwe jest technicznie podawanie matrycy w postaci płynnej, maszynami wtryskowymi, gdzie odpowiednia doza materiału matrycy powstaje w wyniku zainicjowania klasycznej reakcji sieciowania podczas wymieszania i wtrysku żywicy i utwardzacza w głowicy mieszającej maszyny wtryskowej. Technologia według wynalazku jest rozwiązaniem nowatorskim w wytwarzaniu hybrydowego materiału kompozytowego.

W wynalazku użyte spoiwo – matryca układu zewnętrznego – tzw. kora kompozytu oraz jej warstwa zbrojenia, którą to spoiwo okrywa i jednocześnie wypełnia, nie jest klasyczną formą prepregu. Tworzenie prepregu ma miejsce dopiero w trakcie formowania kształtu elementu końcowego.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na wyeliminowanie dużych odpadów technologicznych przy docinaniu gotowych prepregów do żądanych kształtów. Rozwiązanie to także ułatwia rozmieszczenie zbrojenia na formowanym elemencie oraz wykorzystuje możliwość jednoczesnego użycia złożonych struktur i różnych materiałów wzmacniających korę kompozytu w określonych wymaganych obszarach lub na kierunkach występujących obciążeń pracującego elementu. Przy wytwarzaniu poliuretanowych rdzeni hybrydowego materiału kompozytowego można stosować różnego rodzaju dodatki np. o charakterze retardantów palenia, supresantów emisji dymu, można także dodawać cięte włókna naturalne, szklane, mineralne jako dodatkowe wzmocnienia struktury sztywnych poliuretanów. Wykorzystywane systemy spienianych poliuretanów przewidują używanie poroforów o „zerowym potencjale” niszczenia ozonu. Na przygotowanych rdzeniach wykładane są dobrane struktury wzmocnień z użyciem włókien ciągłych, ciętych w postaci mat, tkanin, dzianin, plecionek, siatek, rovingu, tekstylnych układów przestrzennych 3D. Jako włókna mogą być stosowane włókna naturalne: len, konopie, sizal, juta, kokos, ligno-celuloza, włókna sztuczne np.: aramidowe, poliestrowe, grafitowe, węglowe, włókna mineralne np. bazaltowe, włókna metalowe lub ich mieszanki bądź złożenia.

Na przygotowany rdzeń ze wzmocnieniami nanosi się tworzywo matrycy, w postaci sproszkowanej, dla której temperatura topnienia jest zdecydowanie poniżej temperatury sieciowania. Preferowane do uzyskania takich właściwości matrycy są modyfikowane żywice epoksydowe, poliestrowe lub układy epoksydowo-poliestrowe. Po wykonaniu nasypu, czy też napyleniu materiału matrycy, na wykonane struktury wzmocnień, skutkiem wymuszonego nagrzewania następuje przejście żywicy w formę upłynnioną. Występujące dodatkowo poza ogrzewaniem ciśnienie zewnętrznie oddziałujące na formowany element, powoduje impregnację włókien wzmocnienia i dalszą penetrację zbrojenia, aż do osiągnięcia powierzchni rdzenia. Dalszy wzrost temperatury powoduje, po przekroczeniu progu temperatury sieciowania matrycy, rozpoczęcie utwardzania w obszarze kory oraz trwałe jej spajanie z rdzeniem kompozytu.

Według wynalazku możliwe jest rozdzielanie tworzenia prepregu i jego sieciowanie na docelowym elemencie. Możliwe jest w ten sposób następujące kolejno po sobie tworzenie bardziej złożonych struktur materiału kory, właminowanie do elementu np. obcych struktur złącznych, umieszczenie nośników przekazu informacji np. w postaci instalacji elektrycznych, elektronicznych czy też światłowodowych lub łączenie innych prepregów w złożone konstrukcje.

Przy produkcji kompozytów przewiduje się wykorzystanie wygrzewania promiennikami lub konwencjonalnymi instalacjami grzewczymi. Dla zapewnienia zwiększonego ciśnienia zapewniającego odpowiedni kształt i jakość powierzchni zewnętrznych wykorzystuje się technologię prasowania, termo-formowania z użyciem membran elastycznych, tradycyjnych rękawów na podciśnienie lub stosuje się autoklawy.

W innym wariantcie przy odwróceniu kolejności kroków w prezentowanej technologii materiału kompozytowego rdzeń – kora, możliwe jest wykonanie złożonej warstwy zewnętrznej jako elementu gotowego lub w postaci prepregu, a następnie zalanie/wtrysk systemu poliuretanowego i odformowanie gotowego elementu.

Po zakończeniu cyklu utwardzania i wytwarzaniu trwałego łączenia systemów kory i rdzenia poprzez oddziaływanie ciśnieniem i temperaturą w zakresie sieciowania systemów, następuje schłodzenie elementu, co skutkuje utrwaleniem kształtu, trwałym zespoleniem i uzyskaniem odpowiednich cech użytkowych elementu. Zastosowanie sposobu według wynalazku do wytwarzania hybrydowego

kompozytu z wykorzystaniem sztywnych spienianych i niespienianych poliuretanów nadaje tym kompozytom szereg korzystnych cech:

- Wzrost sztywności profili o charakterze zamkniętym, jak też dla elementów panelowych;
- Wzrost parametrów wytrzymałościowych wyrobów;
- Nadanie cech termoizolacyjności;
- Zmniejszenie efektu propagacji drgań w obszarach zastosowania struktury powstałej według wynalazku;
- Zastosowanie dodatkowych antypirenów w systemach poliuretanowych rdzeni, powoduje wzrost odporności ogniowej elementów panelowych;
- Możliwe kształtowanie płaskich elementów hybrydowych uzyskiwanych z termo-formowanych płyt o stałej grubości, np. poliuretanowych, spienionego polipropylenu czy wykorzystujących płyty o budowie tzw. plastra miodu.

W rozwiązaniu według wynalazku istnieje dowolność uzyskiwanych kształtów rdzeni poliuretanowych, co powoduje, że rozwiązanie to jest konkurencyjne w stosunku do technologii wytwarzania i wykorzystania gotowych płaskich arkuszy prepregów.

Element kory materiału hybrydowego, według wynalazku, formowany jest zależnie od potrzeb konstrukcyjnych jedno- lub wieloetapowo. Technologia ta, zależnie od kolejnych kroków przebiegu procesu, umożliwia wykorzystanie uformowanych kształtów rdzenia lub kory jako formy, na której powstaje docelowy materiał hybrydowy. Element kory materiału hybrydowego, według zgłoszenia, formowany jest zależnie od potrzeb konstrukcyjnych jedno- lub wieloetapowo. Wykorzystanie żywicy w postaci proszku jest zdecydowanie tańsze niż podawanie do przerobu formowania ciśnieniowego uplastycznionych tworzyw na wtryskarki za pomocą ekstruderów, prasowania tworzyw na prasach o dużych naciskach czy też używania wysokociśnieniowych urządzeń do podawania i mieszania komponentów żywicy w postaci płynnych składników. Zastosowanie technologii według wynalazku może być wykorzystane przy wytwarzaniu zarówno płaskich paneli konstrukcyjnych, elementów wielkoformatowych, jak też produkcji indywidualnych przestrzennie formowanych elementów konstrukcyjnych. Tego typu struktury konstrukcyjne z powodzeniem znajdują zastosowanie przy budowie jachtów, samolotów, w przemyśle motoryzacyjnym czy kolejnictwie.

Rozwiązanie według wynalazku zostało przedstawione na rysunku Fig. 1, na którym 1 oznacza rdzeń materiału hybrydowego, 2 – warstwę zewnętrzną materiału hybrydowego, 3 – warstwę zewnętrzną materiału hybrydowego z miejscowymi wzmocnieniami, 4 – przykładowy insert metalowy do łączenia detali oraz w przykładach wykonania nieograniczających stosowania.

P r z y k ł a d 1

Na powierzchni rdzenia 1 wykonanego z formowanego sztywnego systemu poliuretanu w postaci kształtki (dla gęstości pozornych materiału powyżej 100 kg/m³), korzystnie z dodatkami podnoszącymi odporność termiczną i zapalność, umieszcza się struktury kory kompozytu. Użyty system poliuretanowy umożliwia odformowanie rdzenia w postaci wtrysku wysokociśnieniowego. Na przygotowany rdzeń ze wzmocnieniami w postaci włókien naturalnych ciętych włókien lnianych nanosi się tworzywo matrycy, w postaci sproszkowanej jedno-komponentowej żywicy epoksydowej o temperaturze topnienia zdecydowanie poniżej temperatury sieciowania, następnie przez nagrzewanie promiennikami następuje przejście żywicy w formę upłynnioną. Występujące dodatkowo ciśnienie zewnętrzne spowodowane użyciem membran elastycznych oddziałuje na formowany element, powoduje impregnację włókien wzmocnienia 3 i dalszą penetrację zbrojenia 3 upłynnioną żywicą, aż do osiągnięcia powierzchni rdzenia. Dalszy wzrost temperatury powoduje, po przekroczeniu progu temperatury sieciowania matrycy rozpoczęcie utwardzania w obszarze kory oraz trwałe jej spajanie z rdzeniem kompozytu.

Wykonanie struktury kory z udziałem matrycy zbrojonej włóknami daje możliwość użycia rdzenia jako formy, a technologia uplastyczniania matrycy i jej sieciowanie za pomocą czynników zewnętrznych: temperatury i ciśnienia, trwale tworzy materiał hybrydowy.

P r z y k ł a d 2

Postępując jak w przykładzie 1, rdzeń poliuretanowy formuje się metodą niskociśnieniową z zastosowaniem niskociśnieniowej wtryskarki podającej zmieszany system poliuretanowy do odformowania w formie o przewidzianym kształcie. Matryca i stanowiące ośnowę warstwy zbrojenia tekstylne są wielokrotnie wstępnie formowane do oczekiwanego kształtu na odformowanym rdzeniu poliuretanowym, umożliwiając jednocześnie umiejscawianie dodatkowych insertów metalowych oraz montaż detali integralnie łączonych w całość w trakcie finalnego utwardzania tejże matrycy.

Przykład 3

Postępując jak w przykładzie 1, arkusz spienionego rdzenia poliuretanowego o gęstości pozornej 150 kg/m^3 formuje się dożądanego przestrzennego kształtu kadłuba motorówki metodą termo-formowania podciśnieniowego z użyciem membran elastycznych lub tradycyjnego prasowania. Po utworzeniu na termo-formowanym arkuszu poliuretanowym kolejnych warstw zewnętrznych zbrojenia tekstylnego wypełnia się nieutwardzoną matrycą polimerową w postaci żywicy, aż do uzyskania przewidzianej konstrukcyjnie formy detalu. Końcowe sieciowanie i związanie matrycą poszczególnych warstw materiału hybrydowego w jednolitą całość następuje z użyciem temperatury i nacisku powierzchniowego.

Przykład 4

Podobnie, rdzenie materiałów hybrydowych można odformować w technologii niskociśnieniowej z wykorzystaniem sztywnych niespionych poliuretanów o zdecydowanie większej gęstości pozornej (o gęstości pozornej materiału ok. 1500 kg/m^3) i podwyższonych właściwościach mechanicznych, ale też z możliwym użyciem środków uniepalniających. Dalej proces budowy warstw zewnętrznych materiału hybrydowego i łączenia w jeden monolit będzie odpowiadał przykładowi 3.

Przykład 5

Element kory materiału hybrydowego, według zgłoszenia, formowany jest wieloetapowo na cienkościenniej formie w postaci profilu zamkniętego. Sieciowanie materiału matrycy jest kolejnym krokiem wytwarzania elementu, w którym konieczne jest wykorzystanie wysokiej temperatury i ciśnienia zewnętrznego. W kolejnym kroku do wnętrza uformowanej przestrzeni korowej wtryskiwany jest system sztywnego poliuretanu, który sieciując w warunkach podwyższonej temperatury (reakcja egzotermiczna) i ciśnienia uzyskiwanego przy odformowaniu samego poliuretanu, wypełnia i trwale spaja się z warstwą kory takiego materiału hybrydowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hybrydowego materiału kompozytowego z udziałem jedno-komponentowej żywicy w postaci proszku przez powlekanie lub impregnowanie podłoża kory kompozytu z materiałami wzmacniającymi **znamienny tym**, że na powierzchni rdzenia ze sztywnego poliuretanu o gęstości pozornej od 100 kg/m^3 do 1500 kg/m^3 wytwarza się struktury kory kompozytu przez umieszczenie wzmocnienia w postaci włókien naturalnych i/lub sztucznych, następnie nanosi się sproszkowaną jedno-komponentową modyfikowaną żywicę o temperaturze topnienia poniżej temperatury sieciowania, którą stosuje się jako żywicę epoksydową i/lub poliestrowo-epoksydową albo poliestrową, po czym ogrzewa całość, upłynniając żywicę, a następnie pod wpływem ciśnienia zewnętrznego impregnuje włókna wzmocnienia zbrojenia, aż do osiągnięcia powierzchni rdzenia, podnosi temperaturę przekraczającą temperaturę sieciowania matrycy, utwardza całość, a następnie schładza, utrwalaając kształt i trwale zespalając.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że tworzenie prepregu i jego sieciowanie/utwardzanie struktury odbywa się rozdzielnie.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że złożoną warstwę zewnętrzną w postaci elementu gotowego lub w postaci prepregu nieutwardzonego, zalewa się lub wtryskuje systemem poliuretanowym, formując gotowy element hybrydowy.
4. Sposób według zastrz. 1–3 **znamienny tym**, że w mieszanym sposobie łączenia płaskich struktur, po obydwu stronach rdzenia dokonuje się pokrycia i spajania warstwami matrycy z jej tekstylnymi zbrojeniami w trakcie sieciowania/utwardzania.
5. Sposób według zastrz. 1–4 **znamienny tym**, że materiał matrycy stanowiący osnowę warstw może być wielokrotnie wstępnie formowany.

Rysunek

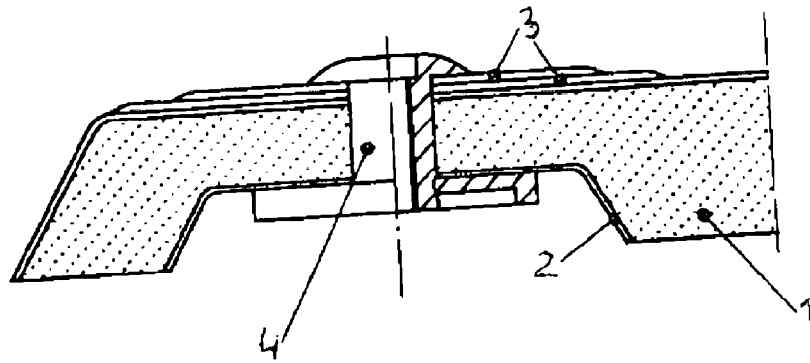


Fig. 1