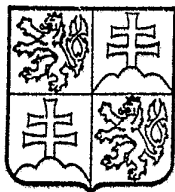


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 090

(21) PV 4165-88.Q
(22) Přihlášeno 15 06 88

(40) Zveřejněno 11 04 90
(45) Vydáno 30 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
B 32 B 27/32
B 32 B 27/02

(75) Autor vynálezu

RAAB MIROSLAV RNDr. CSc., PRAHA (CS),
ECKHARD SCHULZ dr., TELTOW (DD),
HNÁT VLADIMÍR ing.,
PELZBAUER ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA,
KREJČÍ MILOŠ ing.,
MAKOVSKÝ JIŘÍ ing., LIBEREC (CS)

(54)

Polymerní kompozitní materiál na bázi
štěpitelných fólií a způsob jeho přípravy

(57) Řešení se týká polymerních kompozitních materiálů na bázi štěpitelných fólií a způsobu jejich přípravy. Podstatou řešení je polymerní kompozitní materiál na bázi štěpitelných fólií, sestávající z nejméně jedné fibrilované štěpitelné polyolefinové fólie jako výztuže a nejméně jedné nefibrilované matriční polyolefinové fólie, přičemž jako výztužující fibrilovaná fólie, tak nefibrilovaná matriční fólie obsahuje popřípadě částicové nebo vláknité plnivo. Způsob přípravy výše uvedeného kompozitu spočívá v tom, že se fólie laminují při teplotě ležící nad teplotou tání nefibrilované matriční fólie a pod teplotou, při níž se ruší výchozí struktura fibrilované štěpitelné fólie, při tlaku v rozmezí 1 až 100 kPa.

Vynález se týká polymerních kompozitních materiálů na bázi štěpitelných fólií a způsobu jejich přípravy.

Kompozity podle vynálezu mají podstatně vyšší houževnatost, odolnost proti šíření trhliny i soudržnost v příčném směru, než samotné orientované fólie připravené z jedné polymerní složky.

Při dloužení fólií ze semikrystalických polymerů za studena roste jejich pevnost a tuhost ve směru dloužení, ale klesá soudržnost v jejich příčném směru. Vlivem mechanického namáhání se dloužené fólie z některých semikrystalických polymerů poměrně snadno štěpí na soustavu paralelních fibril, někdy až mikroskopických rozměrů. Tento jev se nazývá fibrilace. Nejenže fibriluje izotaktický polypropylén, u ostatních polymerů tendence k fibrilaci klesá v pořadí: vysokohustotní polyetylén, polyamidy, polyetyléntereftalát (Polymer Testing 6, 1986, s. 447). Vlákna připravená fibrilací se využívají k výrobě tkaných i netkaných textilií, izolačních desek i jako výztuž stavebních hmot (náhrada azbestu).

Tendence izotaktického polypropylénu k fibrilaci se využívá i při přípravě kompozitních materiálů. Podle SSSR autorského osvědčení č. 103 504 se nejprve slitina polyetylénu s polypropylénem dlouží v tuhém stavu a potom zahřeje na teplotu, která leží mezi teplotou tání polyetylénu a polypropylénu. Výsledkem je materiál, který obsahuje jemná a pevná vlákna polypropylénu, uložená v polyetylénové matici. Jiný postup (Vysokomol. Sojed. 29; 1987, s. 778) používá dloužení vysokohustotního polyetylénu v prostředí kapalného monomeru (styrén, butylmethakrylát a podobně), který se po dokončené fibrilaci polyetylénu přivede k polymeraci a vytváří matici kompozitu. Také byla popsána příprava kompozitních fólií laminací extrémně pevných polyetylénových vláken mezi fóliemi vysokohustotního nebo nízkohustotního polyetylénu čs. autorského osvědčení č. 249 492. Protože vyztužující vlákna takových kompozitů mají přibližně stonásobnou pevnost než matrice, má i malé objemové procento vláken výrazný efekt. Nevýhodou těchto fólií při některých aplikacích však může být nízká adheze mezi maticí a výztuží, vysoká cena použitých extrémně pevných polyetylénových vláken a problémy s rovnoměrným uložením výztuže, ať již při náhodném nebo jednosměrném uložení vláken.

Předmětem vynálezu je polymerní kompozitní materiál na bázi štěpitelných fólií, vyznačující se tím, že sestává z nejméně jedné fibrilované polyolefinové štěpitelné fólie jako výztuže a nejméně jedné nefibrilované polyolefinové matriční fólie, přičemž jak vyztužující fibrilované fólie, tak nefibrilovaná matriční fólie obsahuje popřípadě částicové nebo vláknité plnivo.

Způsob přípravy polymerního kompozitu podle vynálezu spočívá v tom, že se fólie laminuje při teplotě ležící nad teplotou tání nefibrilované matriční fólie a pod teplotou; při které se ruší výchozí struktura fibrilované štěpitelné fólie, při tlaku v rozmezí 1 až 100 kPa.

Kompozitní materiál podle vynálezu využívá jako výztuže fibrilované štěpitelné fólie ze semikrystalických polymerů ještě před jejich rozštěpením na vlákna. Tak je jednosměrná orientace vyztužujících fibril předem zajištěna. Fibrilované štěpitelné fólie se laminují střídavě mezi vrstvy nefibrilovaných fólií s podstatně nižším stupněm orientace, které vytvářejí matici. Teplota laminace se zvolí nad teplotou tání matričních vrstev, ale níže, než je teplota, při které se ruší výchozí struktura fibrilovaných vrstev. Je výhodné, jsou-li fibrilované fólie během laminace v předepjatém stavu. Místo nežádoucího sraťení tak může naopak dojít k rekrytalizačnímu zpevnění. Například při laminaci fibrilovaných fólií z izotaktického polypropylénu mezi fóliemi nízkohustotního polyetylénu může být laminovací teplota v rozmezí 130 až 170 °C, optimálně v okolí 160 °C. Současně lze laminovat několik vrstev se stejnou nebo odlišnou vzájemnou orientací fibril-

lovaných fólií. Také lze fibrilární fólii vyztužit jen některá místa základní nefibrilované fólie podél očekávaného mechanického namáhání, například na okrajích, v okolí úchytů, ok a podobně. Východí fólie jsou během laminace vystaveny kolmému tlaku v rozmezí 1 až 100 kPa po dobu nejvýše dvou hodin. Jak vyztužující fibrilované fólie, tak nefibrilované matriční vrstvy kompozitu mohou obsahovat částicové nebo vláknité plnivo. Po laminaci materiál chladne buď pozvolna na vzduchu, nebo náhlým zakalením v kapalině.

Kompozitní materiály připravené podle vynálezu vykazují anizotropii mechanických vlastností a jejich mez kluzu v určitém směru je přibližně dána směšovacími pravidly podle objemového zastoupení složek. Díky vysoké pevnosti a tuhosti štěpitelných fólií však lze i poměrně malým podílem vyztužující složky zřetelně zvýšit mez kluzu východí matrice. Ještě mnohem výrazněji se však zvýší houževnatost a odolnost proti šíření trhliny. Navíc má kompozit podstatně vyšší soudržnost ve směru napříč k fibrilám, než samotný materiál fibrilovaných vrstev. Sama fibrilovaná fólie se pod příčným napětím porušuje křehkým mezifibrilárním lomem, zatímco kompozit tvořený fibrilovanou vrstvou laminovanou mezi dvě matriční vrstvy je dokonce schopen dloužení napříč vyztužujícími fibrilám. V tomto případě se využívá jednak významného vlivu povrchu na plasticitu polymerních materiálů, jednak schopnosti materiálu matrice vyplnit mezifibrilární prostory a podélné trhliny fibrilované vrstvy. Současně si však fibrilovaná vrstva zachovává schopnost blokovat trhliny rostoucí napříč k fibrilám.

Dále uvedené příklady charakterizují předmět vynálezu, aniž by jej omezovaly.

Kompozitní soustavy uvedené v následujících příkladech byly připraveny ze čtyřech východích fólií: dvou fibrilovaných fólií (vyztuží) označených V1, V2 a dvou nefibrilovaných fólií (matric) označených M1, M2. Fibrilované fólie se vyznačovaly výraznou anizotropií mechanických vlastností, měly mnohem vyšší pevnost a tuhost ve směru orientace (podél fibril) než v příčném směru. Naproti tomu nefibrilované fólie vykazovaly jen nevýraznou (převážně planární) orientaci, získanou při výrobě vyfukovací technologií. Tyto fólie byly vyrobeny ve formě uzavřeného "rukávu", který v příkladech 1, 2 nebyl pro laminaci kompozitu rozřiznut, ale jen podélně přeložen. Proto měla v těchto případech odpovídající vrstva v kompozitu přibližně dvojnásobnou tloušťku než východí fólie. Přehled východích fólií je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1
Charakteristika východích fólií

| Východí fólie | Specifikace | Tloušťky (μm) |
|---------------|---|----------------------------|
| V 1 | vysokohustotní polyetylén Liten PE VB 33, fibrilovaný | 25 |
| V 2 | izotaktický polypropylén Mosten 58412 s obsahem 30 obj. % mikroaletého vápence; fibrilovaný | 30 |
| M 1 | nízkohustotní polyetylén z NDR Ringversuch 83; fólie D; nefibrilovaný | 100 |
| M 2 | vysokohustotní polyetylén z produkce NDR, nefibrilovaný | 100 |

Vzájemnou kombinací východích fólií byly připraveny modelové kompozitní fólie označené K 1 až K 5. Schéma jejich složení a přípravy je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2
Podmínky přípravy složení kompozitních fólií

| Fólie | Pořadí vrstev | Podmínky laminace | | | | Podíl výztuže % |
|-------|--------------------|-------------------|-------------|-------------|----------|-----------------------|
| | | Teplota °C | Tlak kPa | Doba min | Chlazení | |
| K 1 | 2xM1/V1/2xM1 | 136 | 10,9 | 60 | A | 6 |
| K 2 | 2xM1/V2/2xM1 | 157 | 9,9 | 5 | A | 7 |
| K 3 | M1/V2/M1/V2(60°)M1 | 139 | 10,9 | 30 | B | 14 |
| K 4 | M2/V2/M2/V2(60°)M2 | 139 | 10,9 | 30 | B | 14 |
| K 5 | M2/V2/M2 | 175 | 10,9 | 10 | A | 13 |

Podmínky chlazení: A - chlazení na vzduchu 3 °C/min.
B - chlazení ve vodě o teplotě 20 °C

Tabulka 3
Vlastnosti výchozích a kompozitních fólií

| Materiál | $\tilde{\sigma}_y$ MPa | $\tilde{\epsilon}_y$ % | E Pa | J_y kJ/m ² |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------|----------------------------|
| Výztuž V1 | 200 ⁺ | 60 ⁺ | 2,5 | 1 800 |
| Výztuž V2 | 230 ⁺ | 20 ⁺ | 2,9 | 800 |
| Matrice M1 | 9 | 9,5 | 0,30 | 13 |
| Matrice M1 ^a | 9 | 9,5 | 0,30 | 13 |
| Matrice M2 | 18 | 10 | 0,60 | 25 |
| Kompozit K1 | 20 | 60 | 0,30 | 170 |
| Kompozit K1 ^a | 15 | 13,5 | 0,30 | 80 |
| Kompozit K2 | 23 | 21 | 0,33 | 65 |
| Kompozit K3 | 13 | 14 | 0,40 | 30 |
| Kompozit K4 | 24 | 12 | 0,75 | 35 |

$\tilde{\sigma}_y$ - napětí na mezi kluzu; ⁺) napětí při přetržení
 $\tilde{\epsilon}_y$ - deformace na mezi kluzu ⁺) deformace při přetržení
E - modul pružnosti v tahu
 J_y - měrná deformační energie do selhání materiálu

Zkušební podmínky: Teplota 25 ± 1 °C, zkušební rychlost 1 cm/min.; pracovní délka zkušebních těles 20 mm; šířka 10 mm, ^a) zkušební tělesa s jedním postranním zářezem o hloubce 0,5 mm. Směr hodnocení mechanických vlastností byl podél fibril výztužující vrstvy (fólie K1; K2), popřípadě podél osy menšího z úhlů svíraných fibrilami výztužujících vrstev (K3, K4).

Příklad 1

Fibrilovaná fólie z vysokohustotního polyetylenu LITEN PE VB 33 (výztuž V1) byla laminována mezi vrstvami fólie z nízkohustotního polyetylenu připravené laboratorně jako fólie D v rámci kruhového experimentu "Ringversuch 83" v NDR (matrice M1). Tato fólie byla použita ve formě uzavřeného "rukávu" (viz obr. 1); který se při laminaci protavil do jedné vrstvy dvojnásobné tloušťky. Laminace kompozitního materiálu (kompozit K1) pro-

bíhala s fixovanými konci fibrilované fólie při teplotě 136 °C, tlaku 10,9 kPa po dobu 60 min., chlazení probíhalo na vzduchu rychlostí 3 °C/min. Výsledný kompozitní materiál K1 sestával ze tří vrstev o tloušťkách 200 μm (střední vrstva), tedy objemový podíl výtzuže činil jen 6 %.

Mechanické vlastnosti kompozitu K1 byly hodnoceny ve směru podél orientace vyztužující vrstvy V1. Výsledky jsou shrnuty do tabulky 3. Z tabulky 3 je patrné, že relativně nízký podíl vyztužující vrstvy zvýšil houževnatost J_V výchozí fólie M1 více než 13krát a energii potřebnou k šíření trhliny nejméně 6krát. Na obr. 2 jsou vyneseny křivky napětí - deformace výchozích složek V1, M1 i výsledného kompozitu K1. Směr hodnocení mechanických vlastností je patrný z obr. 1.

Příklad 2

Fibrilovaná fólie z izotaktického polypropylénu MOSTEN 58412 s obsahem 30 obj. % mikromletého vápence (výztuž V2) byla laminována mezi vrstvami nízkohustotního polyetylénu (matrice M1) jako v příkladu 1. Laminace probíhala při teplotě 157 °C, tlaku 9,9 kPa po dobu 5 minut. Chlazení probíhalo na vzduchu rychlostí 3 °C/min. Výsledný kompozitní materiál K2 sestával ze tří vrstev o tloušťkách 200 μm (krajní vrstvy) a 30 μm (střední vrstva). Objemový podíl výtzuže byl tedy 7 %.

Výsledky tahových mechanických měření podél směru orientace fibrilované vrstvy V2 jsou uvedeny v tabulce 3 a na obr. 3. Kompozitní materiál K2 vykazuje přibližně pětinašobnou houževnatost J_V stanovenou jako deformační práce do meze použitelnosti vztažená na jednotku průřezu. V tomto případě rozhoduje o houževnatosti kompozitu K2 porušení fibrilované výtzuže.

Příklad 3

Dvě vrstvy fibrilované fólie z izotaktického polypropylénu MOSTEN 58412 s obsahem 30 obj. % mikromletého vápence (výztuž V2) byly střídavě laminovány mezi tři vrstvy fólie nízkohustotního polyetylénu (matrice M1). Přitom směry orientace vyztužujících vrstev materiálu V2 svíraly navzájem úhel 60°. Laminace probíhala při teplotě 139 °C, tlaku 10,9 kPa po dobu 30 minut, potom byla výsledná fólie zchlazena náhlým ponořením do vody o teplotě 20 °C. Výsledný kompozitní materiál K3 sestával z pěti vrstev: tři vrstev nízkohustotního polyetylénu (matrice M1) o tloušťkách 100 μm a dvou vrstev fibrilovaného polypropylénu (výztuž V2) o tloušťkách 25 μm . Objemový podíl vláknité výtzuže činil tedy 14 %.

Tahové mechanické charakteristiky byly stanoveny pod úhlem 30° ke směru orientace obou vyztužujících fólií V2. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 a na obr. 3, odkud je patrný výrazný vyztužující účinek fibrilované fólie V2. Podstatné je, že vzrůst meze kluzu (téměř 1,5krát) a houževnatosti (téměř 2,5krát) je v tomto případě dosažen i mimo směr vyztužujících fibril.

Příklad 4

Pětivrstvá kompozitní fólie K4 byla připravena stejným způsobem jako v příkladu 3, ale místo matrice z nízkohustotního polyetylénu byla použita fólie z vysokohustotního polyetylénu z produkce NDR (matrice M2). Také tahová mechanická měření byla provedena stejně jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 a na obr. 3. V tomto případě byl vliv fibrilované fólie na pevnostní vlastnosti kompozitu méně výrazný než v příkladě 3 vzhledem k tomu, že byla použita matrice s vyšší mezí kluzu a vyšší tuhostí.

Příklad 5

Fibrilovaná fólie izotaktického polypropylénu MOSTEN 58412 s obsahem 30 obj. % mikromletého vápence (výztuž V2) byla laminována mezi vrstvami fólie z vysokohustotního

polyetylénu z produkce NDR (matrice M2). Laminace probíhala při teplotě 175 °C, tlaku 10,9 kPa po dobu 10 minut. Rychlost ochlazování byla 3 °C/min. Během laminace došlo k nerovnoměrnému smrštění jednotlivých vrstev, materiál se nepravidelně zvlínil a obsahoval bubliny. Teplota laminace byla v tomto případě příliš vysoká pro získání uspokojivé kompozitní fólie.

Popisy k borázkům

Obr. 1 Způsob přípravy kompozitního materiálu K1 podle příkladu 1. Prázdné šipky znázorňují působení tlaku při laminaci, tenké plné šipky označují směr tahového napětí σ při hodnocení mechanických vlastností. MD značí směr výroby fólie (orientaci).

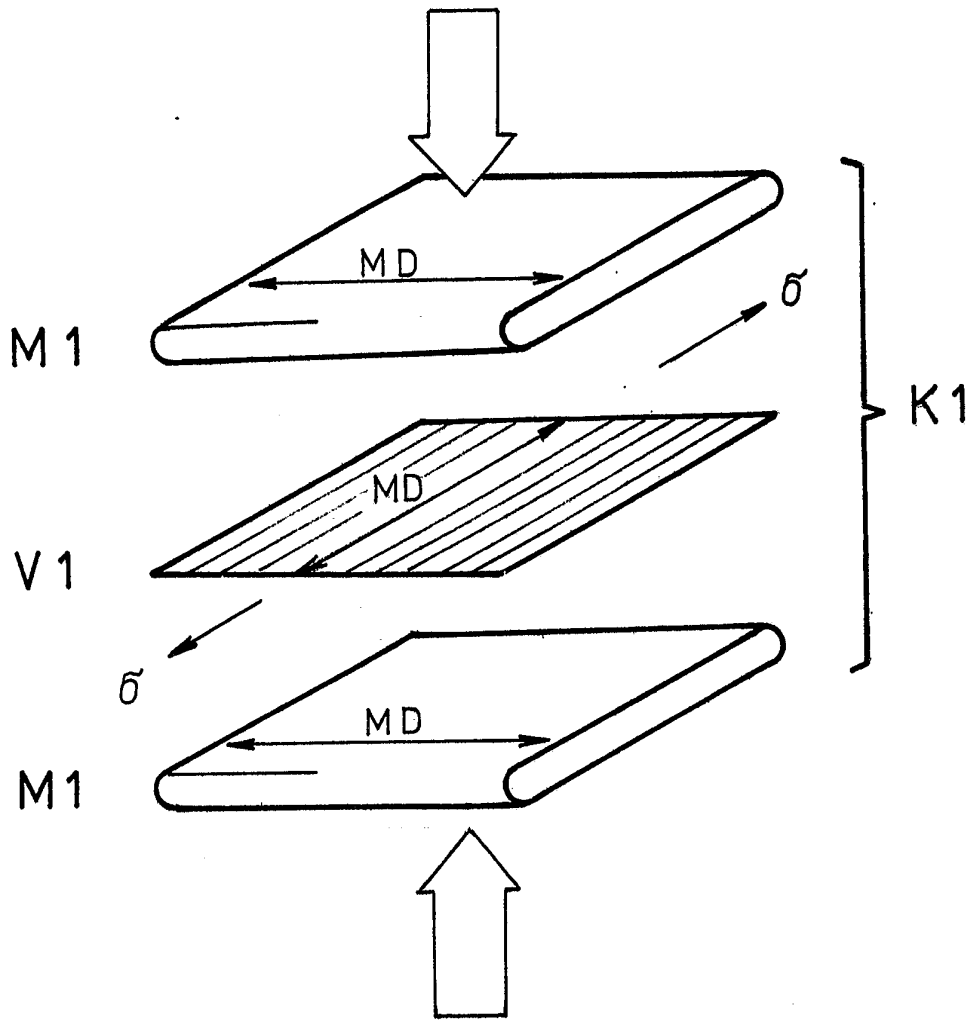
Obr. 2 Křivky napětí - deformace výchozích fólií M1 a V1 a výsledného kompozitu K1 podle příkladu 1. Zkušební podmínky viz tabulka 3. a) zkušební tělíška s jedním postranním zářezem 0,5 mm. Šipky vyznačují mez kluzu, popřípadě deformaci při přetržení (mez selhání materiálu). Plocha pod křivkou až k této hranici, vyjádřená jako deformační energie, je mírou houževnatosti.

Obr. 3 Křivky napětí - deformace výchozích fólií M1, M2; V2 a výsledných kompozitních fólií K2, K3 a K4 podle příkladů 2, 3 a 4. Význam šipek viz obr. 2, zkušební podmínky viz tabulka 3.

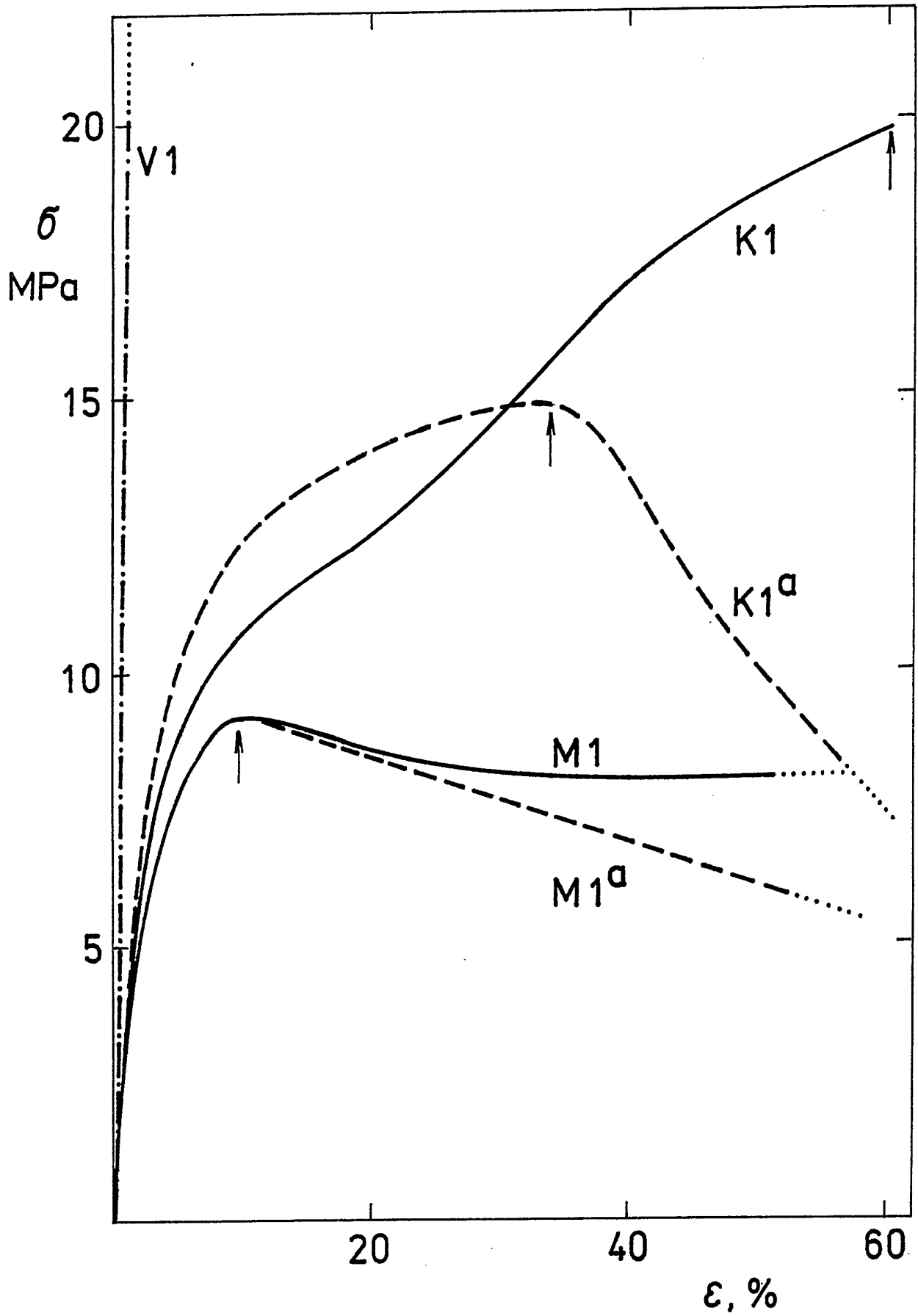
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polymerní kompozitní materiál na bázi štěpitelných fólií, vyznačující se tím, že sestává z nejméně jedné fibrilované štěpitelné polyolefinové fólie jako výztuže a nejméně jedné nefibrilované matriční polyolefinové fólie, přičemž jak vyztužující fibrilovaná fólie; tak nefibrilovaná matriční fólie obsahuje popřípadě částicové nebo vláknité plnivo.
2. Způsob přípravy polymerního kompozitu podle bodu 1; vyznačující se tím, že se fólie laminují při teplotě ležící nad teplotou tání nefibrilované matriční fólie a pod teplotou; při které se ruší výchozí struktura fibrilované štěpitelné fólie při tlaku v rozmezí 1 až 100 kPa.

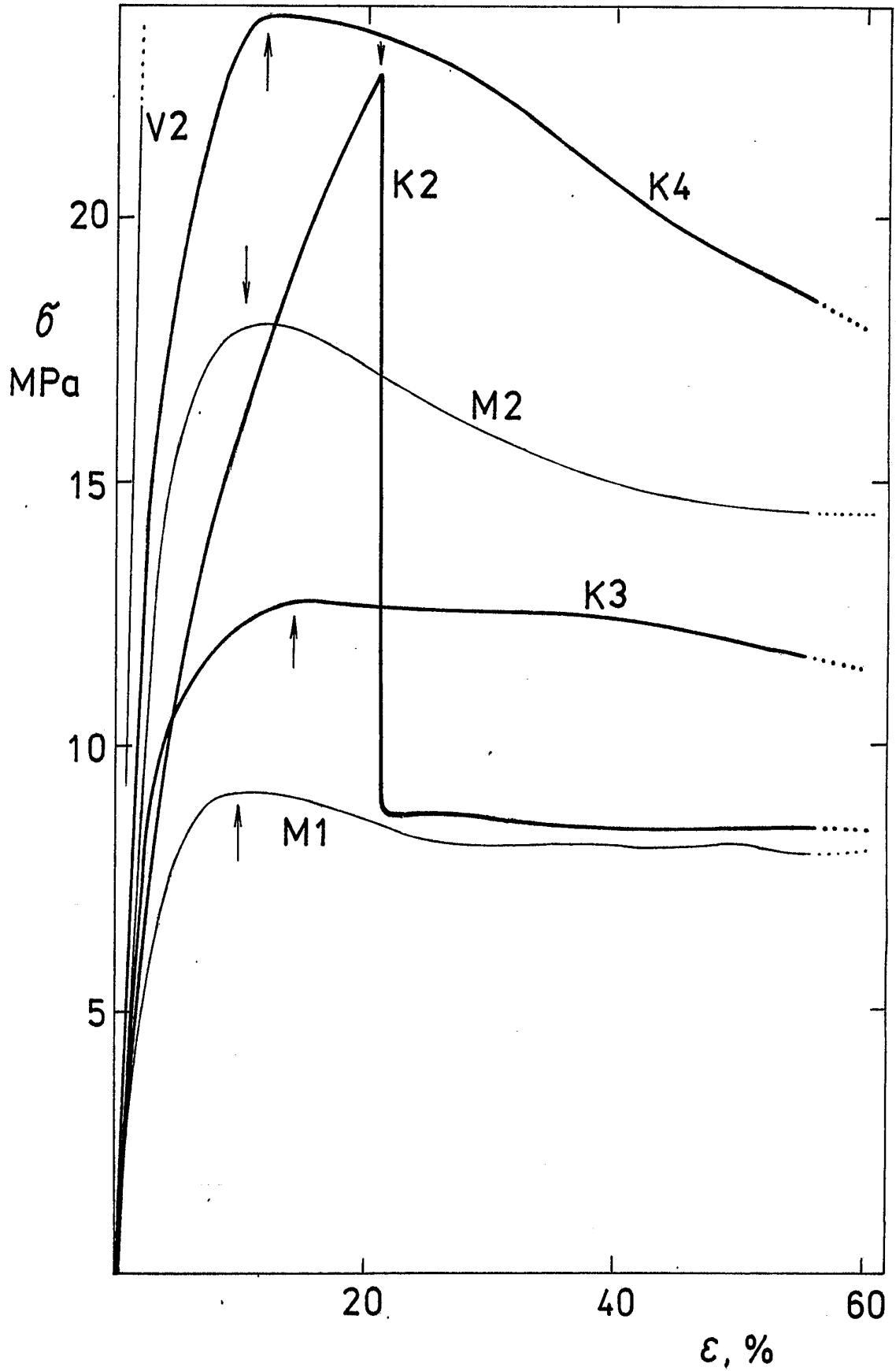
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3