

Sposób otrzymywania ognioodpornych kompozytów przekładkowych typu „sandwich”

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ognioodpornych kompozytów przekładkowych typu „sandwich”, wykonanych z dwóch warstw wierzchnich tak zwanych okładzin, którymi są laminaty węglowe lub szklane oraz rdzenia, który stanowi pianka poliuretanowa.

- 5 We współczesnych czasach materiałom konstrukcyjnym stawiane są coraz większe wymagania dotyczące ich właściwości mechanicznych, termicznych oraz kosztów ich produkcji. Materiały stosowane w takich dziedzinach przemysłu jak budownictwo, motoryzacja czy lotnictwo powinny być jednocześnie lekkie i wytrzymałe. Ponadto w wielu aplikacjach powinny być ognioodporne. Właśnie
- 10 takimi materiałami mogą być odpowiednio zmodyfikowane kompozyty kanapkowe. Kompozyty przekładkowe typu „sandwich” zbudowane są z cienkich warstw materiału stanowiącego okładziny, połączone z materiałem o małej gęstości, wypełniającym przestrzeń między okładzinami tak zwanym rdzeniem. Oba materiały zastosowane w kompozycie w wielu przypadkach nie są, same
- 15 w sobie, ani wytrzymałe, ani sztywne, ale kompozyt z nich utworzony charakteryzuje się zarówno dużą sztywnością i wytrzymałością. Ponadto konstrukcje typu „sandwich” z rdzeniem piankowym odznaczają się dużą „chłonnością” energii. Powodem zainteresowania się placówek badawczych oraz laboratoriów przemysłowych kompozytami przekładkowymi są ich duże
- 20 możliwości aplikacyjne oraz możliwość modyfikacji. Aby wykonać kompozyt przekładkowy o wybranych właściwościach należy odpowiednio zmodyfikować zarówno okładziny jak i rdzeń.

W literaturze patentowej, w patentach europejskich odnaleziono 61 patentów związanych z wytwarzaniem niepalionych kompozytów przekładkowych typu „sandwich”. W patencie CN104385723 opisano kompozyt 25 przekładkowy z trudnopalnym rdzeniem piankowym. W kompozycie jako okładzin użyto między innymi forniru, który jest mało odporny na czynniki środowiskowe oraz wykazuje niezbyt dużą wytrzymałość mechaniczną. Z kolei w patencie CN203701318 opisano wielowarstwowy kompozyt o ograniczonej palności, 30 w którym okładziny oraz rdzeń spajane są klejem akryl - cyjanianowym. Użyte do wykonania tych kompozytów spoiwo wydziela podczas klejenia związki toksyczne dla człowieka a w skrajnych wypadkach podczas jego użytkowania może dojść do samozapłonu.

W polskojęzycznej literaturze patentowej odnaleziono kilka patentów 35 związanych z wielowarstwowymi kompozytami. Wśród nich na uwagę zasługuje zgłoszenie patentowe P.403315, w którym warstwą izolacyjną jest kompozyt poliolefinowy a okładzinami metal. Wadą tego rozwiązania jest użycie słabo izolujących kompozytów poliolefinowych oraz ciężkich w stosunku do laminatów okładzin metalowych.

40 W literaturze naukowej napotkano artykuł w tematyce kompozytów przekładkowych typu „sandwich” wykonanych z laminatów z osnową epoksydową oraz z pianki poliuretanowej. A. Mostafa K. Shankar i E. V. Morozov w artukule „Behaviour of PU-foam/glass-fibre composite sandwich panels under flexural static load” (Materials and Structures 2015, 48, 1545–1559) przedstawili badania dla 45 kompozytów przekładkowych, w których okładzinami są laminaty szklane bądź węglowe natomiast rdzeniem jest pianka poliuretanowa. Zarówno pianka poliuretanowa jak i laminaty stosowane w tych laminatach nie były modyfikowane antypirenami dlatego nie posiadają cech materiałów niepalnych, co w wielu ich aplikacjach ma podstawowe znaczenie.

50 Sposób otrzymywania ognioodpornych kompozytów przekładkowych typu „sandwich” wykonanych z dwóch warstw wierzchnich stanowiących okładziny oraz rdzenia który stanowi pianka poliuretanowa, przy czym te składowe są unieplanione w znany sposób poprzez, odpowiednio – okładziny – modyfikacje bezhalogenowymi antypirenami a rdzeń – modyfikacje bezhalogenowymi środkami 55 uniepalniającymi, zgodnie z wynalazkiem charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się okładziny, które stanowią laminaty wzmocnione włóknem

szklanym lub węglowym z osnową żywicy epoksydowej, stosując kontaktową metodę formowania, przesycając kolejno układane warstwy tkaniny kompozycją epoksydową zawierającą 0,1 – 8% mas. bentonitu modyfikowanego chlorkiem butylotrifenilo-fosfoniowym, 5 – 25% mas. pirofosforanu amonu oraz 1 – 10% mas. dipentaerytriolu a otrzymane laminaty utwardza się wstępnie przez 16 – 36 godz. w temperaturze pokojowej a następnie dotwardza się w suszarce w temperaturze 60 - 120°C przez 4 – 12 godz. W kolejnym etapie w zależności od rodzaju rdzenia kompozytu przekładkowego, który stanowi sztywna pianka poliuretanowa zawierająca cztery antypireny: kwas borowy w ilości 1 – 10% mas., polifosforan amonu w ilości 5 – 20% mas., fosforan trietylu w ilości 3 – 15% mas. oraz krzemionkę w ilości 1 – 7% mas. lub elastyczna pianka poliuretanowa zawierająca addytywne antypireny w ilości 10 – 40% mas. oraz modyfikowany adduktem melaminowo-formaldehydowym haloizyt 1 – 10% mas. przygotowuje się odpowiednio z homogenizowaną przedmieszką polioliową którą miesza się z izocyjanianem i katalizatorem. Tak otrzymaną kompozycję wlewa się pomiędzy równoległe ustawione w formie wytworzone w pierwszym etapie laminaty i pozostawia do całkowitego usieciowania pianki poliuretanowej.

Otrzymane w wyżej opisany sposób kompozyty przekładkowe mają dużą wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na płomień. Ponadto są bardzo dobrymi materiałami izolacyjnymi. Ze względu na właściwości kompozyty te mają duże możliwości aplikacyjne. Najważniejszym ich zastosowaniem są konstrukcyjne ścianki izolacyjne stosowane w budownictwie. Poza tym dzięki temu, że proces spieniania rdzenia odbywa się bezpośrednio między okładzinami, otrzymany kompozyt nie wymaga spoiwa łączącego ten rdzeń z okładzinami.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładowych wykonaniach.

Przykład 1.

W pierwszym etapie w wyniku wieloetapowej homogenizacji otrzymuje się kompozycję epoksydową o właściwościach samogasnących na bazie małowiskotowej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 6, zawierającą 15 % polifosforanu amonu (APP), 5 % dipentaerytritolu (DPER) i 3 % warstwowego glinokrzemianu modyfikowanego chlorkiem butylo-trifenilo-fosfoniowym (BSQPS). Otrzymaną w ten sposób kompozycję po dodaniu 12 % mas. (liczone na masę żywicy epoksydowej) trietylenotetraminy jako utwardzacza, wykorzystuje się jako osnowę do sporządzenia czterowarstwowych laminatów

wzmocnionych jednokierunkowym włóknem szklanym o gramaturze 220 g/m². Kompozyty formuje się metodą kontaktową przesycając żywicą układane kolejno warstwy tkaniny z użyciem ryflowanego wałka. Warstwy te umieszcza się na folii politetrafluoroetylenowej (PTFE) stanowiącej środek oddzielający od płyty stalowej o wymiarach 200x300 mm stanowiącej dolną część formy przyszłego kompozytu. Po dokładnym przesycaeniu warstw tkaniny i usunięciu nadmiaru żywicy, wierzchnią warstwę kompozytu przykrywa się folią PTFE i kolejną płytą stalową oraz ściska, zapewniając nacisk około 10 MPa. Tak otrzymane laminaty o wymiarach 200x300 mm utwardza się wstępnie przez 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 100 °C przez 6 h.

Kolejno w wyniku wieloetapowej homogenizacji otrzymuje się kompozycję polioliową zawierającą 52,9% polioliu (LOH=330÷360, Rokopol G441), 6% substratu zawierającego kwas borowy, 6% glikolu etylowego, 0,6% silikonowego środka powierzchniowoczynnego, 3% wody destylowanej, 18% polifosforanu amonu, 9% fosforanu trietylu oraz 4,5% krzemionki. Do 20g tak przygotowanej kompozycji polioliowej dodaje się 23,7g izocyjanianu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (Voramate 220) wynoszącego w stosunku do liczby hydroksylowej 1,23g oraz 0,13g katalizatora 1,4 diazodicyklo[2.2.2.]oktanu (DABCO). Następnie kompozycję polioliową intensywnie miesza się przez kilka sekund, a następnie wlewa pomiędzy równoległe umieszczone względem siebie w formie, w odległości 10 mm laminaty szklane. Po usieciowaniu pianki poliuretanowej otrzymuje się gotowy ogniodporny kompozyt przekładkowy o grubości 13 mm. Właściwości otrzymanego sandwich'a (S_G_FR) przedstawiono w tabeli 1. Również w tej tabeli dla porównania zamieszczono wyniki dotyczące kompozytu zawierającego niemodyfikowaną sztywną piankę poliuretanową oraz niemodyfikowane laminaty szklane (S_G).

125 Tabela 1. Właściwości kompozytu przekładkowego zawierającego sztywną
 piankę poliuretanową i szklane laminaty.

Oznaczone wielkości	S_G_FR	S_G
Klasa palności	V-0	HB40
LOI [%]	24,5	18,5
130 Ubytek masy [%]	1,0	70,0
Napężenie zginające [MPa]	6,2	7,7
Odształcenie przy zginaniu [%]	25	56
135 Moduł elastyczności [MPa]	106	40

Przykład 2.

W pierwszym etapie wykonuje się kompozycje epoksydową według przykładowego 1, do której dodaje się 12 % mas. (liczone na masę żywicy epoksydowej) trietylenotetraminy jako utwardzacza. Jako osnowę do sporządzania
 140 czterowarstwowych laminatów wykorzystuje się jednokierunkowe włókno węglowe o gramaturze 200 g/m². Do formowania kompozytów stosuje się metodę kontaktową przesycając kolejno układane warstwy tkaniny kompozycją KN z użyciem ryflowanego wałka. Warstwy te umieszcza się na folii politetrafluoroetylenowej (PTFE) stanowiącej środek oddzielający od płyty
 145 stalowej o wymiarach 200x300 mm stanowiącą dolną część formy przyszłego kompozytu. Po dokładnym przesyceniu warstw tkaniny i usunięciu nadmiaru żywicy, wierzchnią warstwę kompozytu przykrywa się folią PTFE i kolejną płytą stalową oraz ścisną, zapewniając nacisk około 10 MPa. Tak otrzymane laminaty utwardza się wstępnie przez 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie
 150 w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 100 °C przez 6 h. Następnie przygotowuje się kompozycję polioliową według przykładowego 1. Do 20 g tak przygotowanej kompozycji polioliowej dodaje się 23,7 g izocyjanianu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (Voramate 220) wynoszącego w stosunku do liczby hydroksylowej 1,23 oraz 0,13 g katalizatora 1,4-diazodicyklo[2.2.2.]oktanu
 155 (DABCO). Następnie zgodnie z przykładem 1 wykonuje się kompozyt przekładkowy. Właściwości otrzymanego sandwich'a (S_C_FR) przedstawiono w tabeli 2. W tabeli 2. dla porównania zamieszczono wyniki dotyczące kompozytu zawierającego niemodyfikowaną sztywną piankę poliuretanową oraz

niemodyfikowane laminaty węglowe (S_C).

160 Tabela 2. Właściwości kompozytu przekładkowego zawierającego sztywną piankę poliuretanową i laminaty węglowe.

Oznaczone wielkości	S_C_FR	S_C
Klasa palności	V-0	HB40
LOI [%]	24,5	18,5
165 Ubytek masy [%]	0,7	57,0
Napężenie zginające [MPa]	3,1	2,3
Odształcenie przy zginaniu [%]	25,5	23,1
170 Moduł elastyczności [MPa]	100	146

Przykład 3.

Laminaty szklane otrzymano wg przykładu 1.

175 Kolejno w wyniku wieloetapowej homogenizacji otrzymano kompozycję polioliową zawierającą 4,325% modyfikowanego adduktem melaminowo-formaldehydowym haloizytu, 1,7% kwasu borowego oraz 4,3% polifosforanu amonu. Do 40 g tak przygotowanej kompozycji polioliowej dodaje się 16,6 g izocyjanianu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (Voramate 220) oraz 0,24 g katalizatora 1,4 diazodicyklo[2.2.2.]oktanu (DABCO). Następnie wg przykładu 1.
180 wykonuje się kompozyt przekładkowy. Właściwości otrzymanego sandwich'a (S_G_FR_S) przedstawiono w tabeli 3. W tabeli 3. dla porównania zamieszczono wyniki dotyczące kompozytu zawierającego niemodyfikowaną sztywną piankę poliuretanową oraz niemodyfikowane laminaty węglowe (S_G_S).

185 Tabela 3. Właściwości kompozytu przekładkowego zawierającego elastyczną piankę poliuretanową i laminaty szklane.

Oznaczone wielkości	S_G_FR_S	S_G_S
Klasa palności	V-1	palny
LOI [%]	25,9	20,3
190 Ubytek masy [%]	-	1,8

Przykład 4.

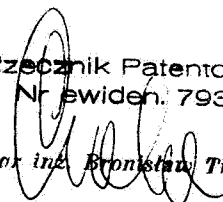
Laminaty węglowe otrzymano wg przykładu 2.

195 Kompozycję polioliową otrzymuje się wg przykładu 3. Do 40 g tak przygotowanej kompozycji polioliowej dodaje się 16,6 g izocyjanianu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (Voramate 220) oraz 0,24 g katalizatora 1,4-diazodicyklo[2.2.2.]oktanu (DABCO). Następnie wg przykładu 1. wykonuje się kompozyt przekładkowy. Właściwości otrzymanego sandwich'a (S_C_FR_S)
200 przedstawiono w tabeli 3. W tabeli 4. dla porównania zamieszczono wyniki dotyczące kompozytu zawierającego niemodyfikowaną sztywną piankę poliuretanową oraz niemodyfikowane laminaty węglowe (S_C_S).

Tabela 4. Właściwości kompozytu przekładkowego zawierającego elastyczną piankę poliuretanową i laminaty węglowe.

Oznaczane wielkości	S_C_FR_S	S_C_S
Klasa palności	V-1	palny
LOI [%]	25,5	19,4
Ubytek masy [%]	-	1,1

000001749
POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 12
tel. 17 865-11-00
NIP 8130266999


Rzecznik Patentowy
Nr ewiden. 793
mgr inż. Bronisław Trzask