

## **Sposób otrzymywania prepregów epoksydowych zbrojonych włóknem szklanym lub węglowym oraz laminator do jego realizacji**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania prepregów epoksydowych zbrojonych włóknem szklanym lub węglowym odpornych na działanie płomienia oraz laminator do jego realizacji.

5 Polimerowe kompozyty włókniste dzięki doskonałej wytrzymałości i niewielkiemu ciężarowi właściwemu oraz możliwości formowania złożonych elementów znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Spośród liczych metod otrzymywania kompozytów w przemyśle lotniczym ponad 50% głównych i pomocniczych fragmentów konstrukcyjnych produkowana jest przy wykorzystaniu prepregów. Prepregi są to specjalnie opracowane osnowy żywic 10 chemo- i termoutwardzalnych wzmocnione włóknami sztucznymi takimi jak: włókna szklane, węglowe, aramidowe. Ten system żywicy zawiera odpowiednią ilość utwardzacza, pozwalającą na formowanie kompozytu na dowolny kształt, najczęściej stosując jednocześnie odpowiednie warunki ciśnienia i temperatury. Zaletami technologii otrzymywania prepregów jest duża zawartość wzmocnienia 15 sięgająca 70%, jednolitość, powtarzalność wyrobów, jednakowa grubość oraz krótszy czas utwardzania. Ze względu na organiczny charakter żywicy kompozyty wykonane z prepregów charakteryzują się słabą odpornością na płomień. Stosowane do tej pory bromowane żywice do produkcji prepregów są wycofywane ze względu na toksyczny charakter związków uwalnianych w trakcie rozkładu tych 20 materiałów. W chwili obecnej prowadzone są liczne prace badawcze nad uniepalnianiem żywic stosowanych w produkcji prepregów zawierających takie

pierwiastki jak: azot, fosfor i krzem. Jednak znaczny dodatek antypirenów, konieczny w celu skutecznego ich działania sprawia, że właściwości mechaniczne kompozytów ulegają pogorszeniu a wzrost lepkości znacznie utrudnia odpowiednią  
25 impregnację tkanin.

W literaturze patentowej częściej opisywane są metody otrzymywania kompozycji epoksydowych o zwiększonej odporności na płomień, które mogą być stosowane w technologii prepreg aniżeli sposób otrzymywania preimpregnowanych kompozytów. Mimo to w opisie patentowym CN 104002523-A przedstawiono  
30 czteroetapowy proces otrzymywania prepregów żywicy epoksydowej z dodatkiem wodorotlenku glinu i krzemionki wzmocnionych włóknem węglowym. Jako utwardzacz użyto dicyjanodiamid z akceleratorem mocznikowym. Również autorzy kolejnego patentu CN 103591392-A opisali metodę otrzymywania uniepalnionych prepregów zawierających 50-66% wzmocnienia  
35 wykorzystywanych do produkcji rur. W innym patencie CN 102702683-A opisano otrzymywanie prepregów na osnowie mieszaniny żywicy epoksydowej składającej się z 10-40 cz.w. żywicy epoksydowej, 50-70 cz.w. utwardzacza, 5-30 cz.w. uniepalniacza, 0-10 cz.w. maleinowanej kalafonii. W kolejnym patencie CN 102731969-A opisany wynalazek łączy w sobie otrzymanie uniepalnionej  
40 kompozycji epoksydowej stanowiącej osnowę do prepregów wzmocnionych włóknem szklanym lub węglowym w postaci tkaniny i jednokierunkowych włókien. Prepregi otrzymano metodą rozpuszczalnikową po czym są one formowane w autoklawie w temperaturze 80-200°C.

Również w zgłoszeniu patentowym P.366948 opisano sposób  
45 otrzymywania prepregów na osnowie żywicy fenolowo-formaldehdowej wzmocnianej papierem, natomiast wynalazek opisany w zgłoszeniu P.342769 dotyczy otrzymywania prepregów gdzie na drodze syntezy wzmocnienie preimpregnowane jest monomerem sieciującym. Matryca polimerowa jest matrycą wielofazową, w której skład wchodzi pierwszy składnik matrycowy złożony  
50 z monomeru lub dendrymeru oraz drugi składnik matrycowy złożony z molekuł organicznych o wysokiej masie molekularnej, który to drugi składnik matrycowy tworzy przylepną membranę materiału włóknistego impregnowanego monomerem z przenikającą się wzajemnie siecią polimerową wiążącą z pierwszym składnikiem matrycowym.

55 Również w dostępnej literaturze światowej napotkano kilka publikacji

naukowych, w których autorzy opisują metodę otrzymywania prepregów. W publikacji “Low velocity impact properties of carbon nanofibers integrated carbon fiber/epoxy hybrid composites manufactured by OOA-VBO process” – Composite Structures 2015, 120, 32-40 Muhammad M. Rahman, Mahesh Hosur, 60 Kuang-Ting Hsiao, Landon Wallace, Shaik Jeelani przedstawili metodę ręczną otrzymywania prepregów żywicy epoksydowej Epon862 z 1% mas. dodatkiem nanowłókien węglowych wzmocnionej matą węglową. Stosunek wagi żywicy do utwardzacza EpiKure-W wynosił 100:26,5. Formowanie prepregów prowadzono na płytkach aluminiowych, których temperatura była kontrolowana 65 i wynosiła 80°C, podobnie jak kompozycji epoksydowej, którą przed laminowaniem podgrzano. Cały proces nie powinien trwać dłużej niż 100 minut. Prepregi przechowywano w temperaturze -18°C. Po usieciowaniu w podwyższonej temperaturze przy wykorzystaniu worka próżniowego, otrzymane kompozyty charakteryzowały się jedynie poprawioną udarnością. Laraib A. Khan, Zafar Iqbal 70 i inni w artykule “Determination of Optimum Cure Parameters of 977-2A Carbon/Epoxy Composites for Quickstep Processing” opublikowanym w Journal of Applied Polymer Science 2013, 129, 2638-2652 przedstawili wyniki badań dotyczące optymalizacji parametrów sieciowania prepregów epoksydowo-węglowych, otrzymanych techniką laminowania ręcznego w połączeniu z workiem 75 próżniowym.

Oprócz w/w rozwiązań technologicznych w niektórych dostępnych patentach opisano też rozwiązania urządzeń, które pozwoliły na uzyskanie prepregów. W zgłoszeniu patentowym P.378548 autorzy opracowali precyzyjny sposób zmiany szczeliny w laminatorze pomiędzy chromowanym wałem 80 grzewczym a gumowanym wałkiem dociskowym niezależnie od nastawionej siły docisku walców, co zapobiega zetknięciu się walców, gdzie oś górnego wału grzewczego jest umieszczona w oprawach mimośrodowych i pozwala na lepsze przesycanie. W kolejnym patencie JP2011148146 (A) przedmiotem wynalazku jest metoda i urządzenie do wytwarzania prepregów wzmocnionych 85 jednokierunkowymi włóknami, dzięki któremu włókna ułożone są w równych odstępach i nie splątują się. Urządzenie składa się z części odpowiedzialnej za odpowiednie układanie i transport włókien oraz laminatora odpowiedzialnego za impregnację włókien, przy czym prędkość wałków transportujących włókna jest mniejsza w stosunku do wałka impregnującego w laminatorze. Natomiast

90 w patencie JP2011068139 (A) autorzy opisali sposób wytwarzania prepregów w postaci cienkich filmów i z możliwością dopasowania ilości żywicy w zależności od tego czy jest to próbka, forma czy układ, od rodzaju substratów. Laminator znajdujący się pod próżnią składa się z trzech układów wałków, gdzie z dwóch zewnętrznych wałków kierowane są cienkie warstwy żywicy, pomiędzy które 95 z trzeciego wałka kierowane jest laminowane włókno. Urządzenie to może być połączone z układem osuszającym w celu uzyskania prepregu. Przedmiotem kolejnego wynalazku JPH02153938 (A) jest urządzenie do otrzymywania prepregów o włóknach ułożonych pod dowolnym kątem. Natomiast we wzorze użytkowym CN204490179 (U) przedmiotem rozwiązania jest laminator, który 100 składa się z układu rolek prowadnicy, urządzenia do powlekania, laminowania oraz mechanizmu uzwajania. Kolejny patent JP2015123623 (A) poświęcony jest urządzeniu do laminowania zapewniającemu równomierny rozkład siły na powierzchni laminatu oraz regulację ciśnienia na ruchomych rolkach spajających.

Wadą opisywanych w wyżej wymienionych opisach patentowych urządzeń 105 jest znacznie skomplikowana i rozbudowana ich konstrukcja, która nie jest konieczna do realizacji stosunkowo prostego procesu przesycania zbrojenia włóknistego metodą kontaktową. Istotą tego procesu jest odpowiednie przesycenie zbrojenia, a to zapewnia odpowiednia prędkość przesuwu wałka przesycającego i jego skonfigurowanie gwarantujące wysoką jakość wyrobu finalnego. Nie 110 spełniają one warunków optymalizacji kosztów w relacji z oczekiwanym efektem.

W rezultacie przeprowadzonych badań opracowano nowy sposób otrzymywania prepregów epoksydowych zbrojonych włóknem szklanym lub węglowym, który charakteryzuje się tym, że w pierwszej kolejności przygotowuje się kompozycje małocząsteczkowej, dianowej żywicy epoksydowej z 0,1-8 % mas. 115 bentonitu modyfikowanego chlorkiem butylotrifenylo-fosfoniowym i homogenizuje go w temperaturze 40-70°C w trójetapowym procesie mieszania. Do tak przygotowanej kompozycji dodaje się 5-25% mas. pirofosforanu amonu i homogenizuje w temperaturze 40-70°C w sonilatorze, następnie w szybkoobrotowym mikserze z mieszakami o prędkości obrotowej 4000-10000 obrotów na minutę oraz ucie- 120 raku cylinder w cylindrze zapewniającym szybkość ścinania 800-1500s<sup>-1</sup>. Następnie do tej mieszaniny dodaje się 1-10 % mas. dipentaerytritolu i poddaje homogenizacji podobnie jak dla dodatku pirofosforanu amonu. Po schłodzeniu kompozycji do temperatury 20°C dodaje do niej utwardzacz aminowy: trietylenotetraminę

w ilości 3-5% mas. i 18-21% mas. DDS lub 18-21% mas. DCDI, a następnie  
125 miesza je za pomocą mieszadła mechanicznego, po czym wprowadza się do laminatora w którym otrzymuje się prepregi epoksydowo-szklane lub epoksydowo-węglowe stosując następujące parametry:

- prędkość przesuwu tkaniny szklanej lub węglowej 1,5mm/min-150mm/min,
- temperatura pierwszej strefy grzewczej 35-80°C,
- 130 – temperatura drugiej strefy grzewczej 35-70°C,
- temperatura trzeciej strefy grzewczej 35-50°C,
- temperatura czwartej strefy grzewczej 25-35°C.

Sposób będący przedmiotem wynalazku jest realizowany na zmodernizowanym laminatorze, zawierającym zespół wałków ze zbrojeniem laminatów, rolki napinające to zbrojenie, wałek główny do przesycenia zbrojenia  
135 oraz wannę z kompozycją przesycającą, zespół wałków przesycająco-wyrównujących oraz zgarniających i co najmniej cztery strefy grzejno-chłodzące, który zgodnie z wynalazkiem charakteryzuje się tym, że wałek główny przesycający korzystnie o średnicy 120mm i długości 260mm posiada na obu  
140 końcach kołnierze o średnicy co najmniej 160mm, przy czym głębokość jego zanurzenia poniżej lustra kompozycji w wannie przesycającej powinna wynosić korzystnie 25 mm.

W wyniku zastosowania sposobu otrzymywania prepregów epoksydowych zgodnego z wynalazkiem otrzymuje się wyrób o bardzo wysokim stopniu  
145 ognioodporności. Poza tym nawet w przypadku ich zapłonu powstający dym jest nietoksyczny. Są one też bardziej przyjazne dla środowiska. Wymienione cechy są szczególnie ważne przy zastosowaniu otrzymanych tym sposobem prepregów w wyposażeniu środków komunikacji publicznej, w tym w lotnictwie.

Laminator zgodny z wynalazkiem charakteryzuje się prostą konstrukcją i zwartą budową. Dzięki odpowiedniemu skonfigurowaniu głównego wałka przesycającego zwiększa się ciśnienie styku kompozycja żywiczna – tkanina, przez  
150 co poprawia się przesycanie napelniaczem.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładowym wykonaniu, przy czym laminator pokazano w ujęciu schematycznym na rysunku, na którym fig. 1  
155 przedstawia całe urządzenie, fig. 2 obrazuje zespoły robocze z wanną z kompozycją do przesycania, a fig. 3 zmodernizowany wałek główny.

## Przykład 1

Przygotowano kompozycje małowcząsteczkowej, dianowej żywicy epoksydowej z 3 % mas. bentonitu modyfikowanego chlorkiem butylotrifenylofosfoniowym i homogenizowano w temperaturze 50°C w trójetapowym procesie mieszania. Do tak przygotowanej kompozycji dodawano 15% mas. pirofosforanu amonu i homogenizowano w temperaturze 50°C w sonilatorze, następnie szybkoobrotowym mikserze z mieszakami o prędkości obrotowej 6000 1/min, oraz  
165 ucieraku cylinder w cylindrze zapewniającym szybkość ścinania 1000 s<sup>-1</sup>. Następnie do tej mieszaniny dodawano 5% mas. dipentaerytritolu i poddawano homogenizacji podobnie jak dla dodatku pirofosforanu amonu. Po schłodzeniu kompozycji do temperatury 20°C dodawano do niej utwardzacz aminowy: trietylenotetraminę w ilości 5% mas. i 21% mas. DDS a następnie wymieszano je  
170 za pomocą mieszadła mechanicznego. Kompozycję użyto do otrzymania prepregów epoksydowo-szklanych i epoksydowo-węglowych metodą kontaktową przy następujących parametrach:

- prędkość przesuwu tkaniny szklanej lub węglowej 1,5 mm/min,
- temperatura pierwszej strefy grzewczej 65°C,
- 175 – temperatura drugiej strefy grzewczej 55°C,
- temperatura trzeciej strefy grzewczej 45°C,
- temperatura czwartej strefy grzewczej 30°C.

Otrzymany prepeg utwardzano w temperaturze 140°C po uformowaniu w postaci płyty z wykorzystaniem prasy czterokolumnowej pod naciskiem 8 ton.  
180 Z tak otrzymanej płyty prepregu wycięto za pomocą wyrzynarki oscylacyjnej kształtki do badań. Dla porównania w tabeli 1 podano także podobne właściwości prepegów z osnową z niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

Tabela 1. Właściwości użytkowe prepregów szklanych na osnowie niemodyfikowanej żywicy epoksydowej EP6 (EP) oraz uniepalnionej kompozycji epoksydowej (UKE).

Symbol kompozytu →	Kierunek ułożenia włókien	EP	UKE
Właściwość ↓			
200 Naprężenie zrywające, [MPa]	[0]	312,1±19,2	244,7±7,8
Moduł Younga przy rozciąganiu, [GPa]	[0]	12,34±0,67	9,41±0,33
Odształcenie przy rozciąganiu, [%]	[0]	3,34±0,12	3,23±0,14
205 Udarność wg Charpy'ego, [kJ/m <sup>2</sup> ]	[90]	4,13±0,14	4,95±0,11
Indeks tlenowy, (LOI) [%]	[0]	19,2±0,2	32,1±0,1
Klasa palności wg UL-94	[0]	HB	V-0

#### 210 Przykład 2

Przygotowano kompozycje małowisklejącej, dianowej żywicy epoksydowej jak w przykładzie 1. Po schłodzeniu kompozycji do temperatury 20°C dodawano do niej utwardzacz aminowy: trietylenotetraminę w ilości 5% mas. i 21% mas. DCDI a następnie wymieszano je za pomocą mieszadła mechanicznego. Kompozycję użyto do otrzymania warstwowych prepregów epoksydowo-szklanych i epoksydowo-węglowych metodą kontaktową za pomocą zaprojektowanego do tego celu urządzenia przy parametrach jak w przykładzie 1.

Otrzymany prepreg utwardzono w temperaturze 140°C po uformowaniu w postaci płyty z wykorzystaniem prasy czterokolumnowej pod naciskiem 8 ton. Z tak otrzymanej płyty prepregu wycięto za pomocą wyrzynarki oscylacyjnej kształtki do badań. Dla porównania w tabeli 2 podano także podobne właściwości prepregów z osnową z niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

Tabela 2. Właściwości użytkowe prepregów szklanych na osnowie niemodyfikowanej żywicy epoksydowej EP6 (EP) oraz uniepalnionej kompozycji epoksydowej (UKE2).

Symbol kompozytu → Właściwość ↓	Kierunek ułożenia włókien	EP	UKE
230 Naprężenie zrywające, [MPa]	[0]	312,1±19,2	241,2±9,9
235 Moduł Younga przy rozciąganiu, [GPa]	[0]	12,34±0,67	9,24±0,45
Odształcenie przy rozciąganiu, [%]	[0]	3,34±0,12	3,11±0,23
240 Udarność wg Charpy'ego, [kJ/m <sup>2</sup> ]	[90]	4,13±0,14	4,78±0,12
Indeks tlenowy, (LOI) [%]	[0]	19,2±0,2	31,2±0,3
Klasa palności wg UL-94	[0]	HB	V-0

### 245 Przykład 3

Przygotowano kompozycje małowcząsteczkowej, dianowej żywicy epoksydowej jak w przykładzie 1. Po schłodzeniu kompozycji do temperatury 20°C dodawano do niej utwardzacz aminowy: trietylenotetraminę w ilości 5% mas. i 21% mas. DDS a następnie wymieszano je za pomocą mieszadła mechanicznego.

250 Kompozycję użyto do otrzymania warstwowych prepregów epoksydowo-węglowych metodą kontaktową przy następujących parametrach:

- prędkość przesuwu zbrojenia węglowej 1,0 mm/min,
- temperatura pierwszej strefy grzewczej 70°C,
- temperatura drugiej strefy grzewczej 60°C,
- 255 – temperatura trzeciej strefy grzewczej 50°C,
- temperatura czwartej strefy grzewczej 35°C.

Otrzymany prepreg utwardzono w temperaturze 150°C po uformowaniu w postaci płyty z wykorzystaniem prasy czterokolumnowej pod naciskiem 10 ton. Z tak otrzymanej płyty prepregu wycięto za pomocą wyrzynarki oscylacyjnej kształtki do badań. Dla porównania w tabeli 3 podano także podobne właściwości

260

prepregów z osnową z niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

Tabela 3. Właściwości użytkowe prepregów szklanych na osnowie niemodyfikowanej żywicy epoksydowej EP6 (EP) oraz uniepalnionej kompozycji epoksydowej (UKE3).

Symbol kompozytu → Właściwość ↓	Kierunek ułożenia włókien	EP	UKE
270 Naprężenie zrywające, [MPa]	[0]	541.1±20,2	498,2±11,5
Moduł Younga przy rozciąganiu, [GPa]	[0]	32,21±1,12	29,11±0,35
Odkształcenie przy rozciąganiu, [%]	[0]	2,12±0,23	2,43±0,13
275 Udarność wg Charpy'ego, [kJ/m <sup>2</sup> ]	[90]	8,32±0,25	9,12±0,23
Indeks tlenowy, (LOI) [%]	[0]	19,6±0,2	32,1±0,2
280 Klasa palności wg UL-94	[0]	HB	V-0

#### Przykład 4

Przygotowano kompozycje małowcząsteczkowej, dianowej żywicy epoksydowej jak w przykładzie 1. Po schłodzeniu kompozycji do temperatury 20°C dodawano do niej utwardzacz aminowy: trietylenotetraminę w ilości 5% mas. i 21% mas. DCDI a następnie wymieszano je za pomocą mieszadła mechanicznego. Kompozycję użyto do otrzymania warstwowych prepregów epoksydowo-węglowych metodą kontaktową przy parametrach jak w przykładzie 3.

Otrzymany prepreg utwardzano w temperaturze 150°C po uformowaniu w postaci płyty z wykorzystaniem prasy czterokolumnowej pod naciskiem 10 ton. Z tak otrzymanej płyty prepregu wycięto za pomocą wyrzynarki oscylacyjnej kształtki do badań. Dla porównania w tabeli 4 podano także podobne właściwości prepregów z osnową z niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

295 Tabela 4. Właściwości użytkowe prepregów szklanych na osnowie niemodyfikowanej żywicy epoksydowej EP6 (EP) oraz uniepalnionej kompozycji epoksydowej (UKE4).

Symbol kompozytu →	Właściwość ↓	Kierunek ułożenia włókien	EP	UKE
300	Napężenie zrywające, [MPa]	[0]	541.1±20,2	490,2±9,2
	Moduł Younga przy rozciąganiu, [GPa]	[0]	32,21±1,12	27,12±0,30
305	Odształcenie przy rozciąganiu, [%]	[0]	2,12±0,23	2,13±0,21
	Udarność wg Charpy'ego, [kJ/m <sup>2</sup> ]	[90]	8,32±0,25	8,78±0,11
	Indeks tlenowy, (LOI) [%]	[0]	19,6±0,2	31,9±0,3
310	Klasa palności wg UL-94	[0]	HB	V-0

#### Przykład 5.

Przykładowe rozwiązanie konstrukcyjne laminatora przedstawiono na fig. 1, fig. 2 i fig.3. Jak to przedstawiono na fig. 1 laminator posiada panel sterowania 1,  
 315 zespół wałków 2 z nawiniętym zbrojeniem wykonywanego laminatu, które stanowi tkanina z włókna szklanego lub węglowego. Odwijane z wałków 2 tkaniny przechodzą przez rolki napinająco-centrujące 3 do wałka głównego 4 usytuowanego w strefie przestrzeni wewnętrznej wanny 5 z kompozycją przesycającą zbrojenie. Jak to pokazano na fig. 2 wałek główny 4 jest zanurzony  
 320 poniżej lustra kompozycji na głębokość  $g$  wynoszącą korzystnie 25 mm. Poza strefą wanny 5 jest usytuowany zespół wałków przesycająco-wyrównujących 6 oraz wałków zgarniających 7. Przesycone tkaniny przechodzą przez strefy grzejno-chłodzące 8, 9 i 10 oraz strefę chłodzącą 11. Opisany zestaw jest usytuowany na konstrukcji nośnej 12. Bardzo istotne zadanie spełnia wałek główny 4  
 325 przedstawiony na fig. 3. Jak to uwidoczniło na rysunku z obu końców posiada kołnierze 13 o średnicy  $D_k$  wynoszącej korzystnie 160 mm, przy jego średnicy  $D$  wynoszącej 120 mm i długości  $L$  - 260 mm.