



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **39729** (13) **U**
(51) МПК (2009)
B05C 3/00
C08J 5/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПРОСОЧЕННЯ ОРІЄНТОВАНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ ЕПОКСИДНИМИ ЗВ'ЯЗУЮЧИМИ

1

(21) u200811798

(22) 03.10.2008

(24) 10.03.2009

(46) 10.03.2009, Бюл.№ 5, 2009 р.

(72) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, UA,
СІВЕЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA, САХА-
РОВ ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ, UA, КОЛОСОВА
ОЛЕНА ПЕТРІВНА, UA, СТЕПАНЕНКО БОРИС
ЄВГЕНОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИ-
ТУТ", UA

(57) Спосіб просочення орієнтованих волокнистих
наповнювачів епоксидними зв'язуючими, що вклю-
чає ультразвукову обробку зв'язуючого у ванні

2

просочення, просочення наповнювача обробле-
ним зв'язуючим і ультразвукову обробку просоче-
ного наповнювача після його виходу з ванни про-
сочення при частоті 17-22кГц, який **відрізняється**
тим, що ультразвукову обробку зв'язуючого здійс-
нюють при інтенсивності 1,5-3Вт/см², частоті 17-
44кГц, амплітуді 5-12мкм, температурі 70-90°C
протягом 30-45хв., а просочений волокнистий на-
повнювач обробляють синхронно працюючими
концентраторами поздовжніх ультразвукових ко-
ливаль, які розташовують напроти один одного
симетрично відносно оброблюваного наповнювача
і з можливістю утворення контакту з ним, при інте-
нсивності 2-3Вт/см², амплітуді 4-6мкм, температурі
70-90°C протягом 1-3с.

Корисна модель відноситься до виготовлення
полімерних композиційних волокнистих матеріалів
на основі епоксидних зв'язуючих, зокрема, до спо-
собів їх просочення, і може бути використана в
машинобудуванні, суднобудуванні і інших галузях
промисловості.

Відомий спосіб отримання препрега (попере-
дньо просоченого волокнистого наповнювача) за
допомогою ультразвукової дії, який здійснюється
за допомогою пристрою, що містить ванну з про-
сочуючою рідиною, направляючі і віджимні валки,
джерело ультразвукових (УЗ) коливань з випромі-
нювачем ножової форми, виконаних по ширині
ванни і зануреним у ванну з просочуючою рідиною
[1].

Проте цей спосіб не забезпечує високої якості
просочення і механічної міцності одержуваних
препрегів.

Найближчим до пропонованої корисної моделі
по технічній суті є спосіб просочення орієнтованих
волокнистих наповнювачів епоксидними зв'язую-
чими, що включає ультразвукову обробку зв'язую-
чого у ванні просочення, просочення наповнювача
обробленим зв'язуючим і ультразвукову обробку

просоченого наповнювача після виходу з ванни
просочення при частоті 17-22кГц [2].

Проте і цей спосіб не забезпечує досить висо-
кої міцності одержуваних препрегів.

Задачею корисної моделі є поліпшення якості
просочення, підвищення механічної міцності про-
сочених і затверділих наповнювачів.

Вказана задача вирішується тим, що у способі
просочення орієнтованих волокнистих наповнюва-
чів епоксидними зв'язуючими, що включає ультра-
звукову обробку зв'язуючого у ванні просочення,
просочення наповнювача обробленим зв'язуючим і
ультразвукову обробку просоченого наповнювача
після його виходу з ванни просочення при частоті
17-22кГц, новим є те, що, ультразвукову обробку
зв'язуючого здійснюють при інтенсивності 1,5-
3Вт/см², частоті 17-44кГц, амплітуді 5-12мкм, тем-
пературі 70-90°C протягом 30-45хв., а просочений
волокнистий наповнювач обробляють синхронно
працюючими концентраторами поздовжніх ультра-
звукових коливань, які розташовують напроти
один одного симетрично щодо оброблюваного
наповнювача і з можливістю утворення контакту з

(13) **U**

(11) **39729**

(19) **UA**

ним, при інтенсивності $2\text{--}3\text{Вт/см}^2$, амплітуді $4\text{--}6\text{мкм}$, температурі $70\text{--}90^\circ\text{C}$ протягом $1\text{--}3\text{с}$.

Перераховані вище ознаки складають сутність корисної моделі.

Наявність причинно-наслідкового зв'язку між сукупністю істотних ознак корисної моделі і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Інтенсивність ультразвукових коливань (УЗК) при віброобробці та ультразвуковій обробці лімітується виникненням механодеструкції, хімічних реакцій, а також санітарними нормами. З метою виявлення впливу параметрів віброобробки на структуру і властивості епоксидних зв'язуючих були проведені експерименти, що дозволяють оцінити зміну розмірів асоціативних утворень, міжмолекулярної взаємодії і молекулярної рухливості олігомерів (метод імпульсного ядерного магнітного резонансу - ЯМР, ІК-спектроскопії, світлорозсіяння).

При цьому температура здійснює великий вплив на структуру епоксидних олігомерів. Так, було знайдено, що при вібрації епоксидних олігомерів відбувається їх розігрівання, причому в інтервалі $50\text{--}80^\circ\text{C}$ спостерігається лінійне зростання температури, а вище 80°C лінійного приросту температури не відбувається. З другого боку, в цій області температур спостерігається структурні переходи, обумовлені перебудовою надмолекулярної структури, тобто попередній нагрів епоксидних олігомерів до $50\text{--}80^\circ\text{C}$ може впливати на час обробки.

Для з'ясування цього факту олігомер ЕД-20 піддавали віброобробці при 30°C , 50°C і 80°C . Було встановлено, що чим нижча температура при віброобробці, тим більший час необхідно витратити для обробки зв'язуючого. З підвищенням температури обробки час дії зменшується. Проте, при температурі $70\text{--}80^\circ\text{C}$ спостерігається максимальна зміна оптичної густини, а при подальшому підвищенні температури оптична густина знижується.

У області $20\text{--}40\text{хв}$. віброобробки спостерігається максимальне збільшення оптичної густини, а температура 80°C є оптимальною для віброобробки. Існує також і оптимальна частота та інтенсивність віброобробки. Як показник оптимальної частоти інтенсивності і часу віброобробки вибирали зміну в'язкості, оскільки вона є одним із структурно чутливих параметрів.

Аналіз одержаних даних показав, що при обробці на частоті 100Гц спостерігається ефект структурної перебудови. Проте це відбувається в досить вузькому часовому інтервалі.

При обробці на частоті 1кГц спостерігається збільшення часового інтервалу, проте воно невелике. Найбільш відповідною є обробка на частоті від 18 до 22кГц і інтенсивності від 6 до 12Вт/см^2 , що дає достатній ефект в широкому часовому інтервалі віброобробки.

Для визначення зміни в'язкості, тобто швидкості просочення епоксидних олігомерів під впливом вібраційної дії, проводили віброобробку при температурі 80°C на частоті 18кГц з амплітудою 45мкм протягом $20\text{--}40\text{хв}$.

Як було встановлено, зміна в'язкості носить екстремальний характер з максимумом для обох олігомерів у області 30хв . При цьому в'язкість зростає на $20\text{--}25\%$. Із збільшенням часу віброобробки вона убуває, прагнучи до первинного значення. Встановлено, що ефект антицитропії зберігається незалежно від часу віброобробки.

Було експериментально встановлено, що процес структуроутворення епоксидних олігомерів в результаті віброобробки супроводжується зміною властивостей епоксидних олігомерів: збільшується густина, в'язкість, зменшується водопоглинання. Сформована під дією вібрації асоціатна структура більш нерівноважна, ніж початкова, і поступово прагне до неї.

Проте інтенсивна робота концентратора у ванні просочення протягом довгого часу веде до зміни його властивостей, утворення повітряних міхурів за рахунок кавітації, тобто до зростання дефектності препрега. Робота концентратора в зв'язуючому, у свою чергу, утрудняє дегазацію.

У пропонованому способі попередня обробка виключає зайве та тривале розігрівання зв'язуючого. Віброобробка просоченого наповнювача полегшує видалення повітря з міжволокнистого простору. За рахунок присутності надлишку зв'язуючого в зоні синхронної роботи концентраторів на волокні відбувається рівномірний розподіл зв'язуючого по перетину волокнистого джгута.

Спосіб ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Епоксидне зв'язуюче, що є сумішшю епоксидно-діанової смоли ЕД-20 [ГОСТ 1.0587-75] і твердника - диетилентріаміна [ТУ6-02-433-67] обробляють у ванні просочення за допомогою концентраторів поздовжніх ультразвукових коливань при інтенсивності $2,5\text{Вт/см}^2$, частоті 17кГц , амплітуді 8мкм , температурі 70°C протягом 30хв .

Склоровінг марки РВМ 19-1160-80 [ТУ 6-11-370-75] просочують озвученим зв'язуючим і після виходу з ванни просочення обробляють просочений склоровінг синхронно працюючими концентраторами, розташованими напроти один одного симетрично щодо оброблюваного склоровінга і контактуючи з ним, при інтенсивності ультразвукових коливань 2Вт/см^2 , частоті 17кГц , амплітуді 4мкм , температурі 70°C протягом 1с .

Твердіння просоченого склоровінга здійснюють по режиму: витримка при $20^\circ\text{C}\text{--}24\text{год.}$, витримка при $80^\circ\text{C}\text{--}2\text{год.}$, витримка при $110^\circ\text{C}\text{--}2\text{год.}$, витримка при $130^\circ\text{C}\text{--}5\text{год.}$

Приклад 2. Просочення і твердіння просоченого волокнистого матеріалу здійснюють як в прикладі 1, але як волокнистий наповнювач використовують органічне волокно марки СВМ [ТУ 8-76-341-83]. Зв'язуюче обробляють при інтенсивності ультразвукових коливань 3Вт/см^2 , частоті 22кГц , амплітуді 12мкм , температурі 80°C впродовж 35хв .

Після виходу просоченого органічного волокна з ванни просочення його обробляють синхронно працюючими концентраторами, розташованими напроти один одного симетрично щодо оброблюваного склоровінга і контактуючи з ним, при інтенсивності ультразвукових коливань 3Вт/см^2 , частоті

22кГц, амплітуді 6мкм, температурі 80°C протягом 3с.

Приклад 3. Просочення і твердіння просоченого волоконного матеріалу здійснюють як в прикладі 1, але в якості волокнистого наповнювача використовують склотканину марки Т-10-80 [ГОСТ 19170-73]. Зв'язуюче обробляють при інтенсивності ультразвукових коливань 1,5Вт/см², частоті 44кГц, амплітуді 5мкм, температурі 90°C протягом 45хв.

Після виходу просоченої склотканини з ванни просочення її обробляють при інтенсивності ультразвукових коливань 2,5Вт/см², частоті 18кГц, амплітуді 5мкм, температурі 90°C протягом 2с.

Приклад 4. Просочення органічного волокна марки СВМ здійснюють як у прикладі 2, але як зв'язуюче використовують суміш епоксидно-діанової смоли і дигліциділового ефіру - діетіленгліколя, що затверджують триетаноламінотитаном (зв'язуюче марки ЕДТ-10, ПИ1.2.029-77), яке обробляють при інтенсивності ультразвукових коливань 2Вт/см², частоті 17кГц, амплітуді 12мкм, температурі 80°C протягом 30хв.

Після виходу просоченого органічного волокна з ванни просочення його обробляють при інтенсивності

вності ультразвукових коливань 2Вт/см², частоті 22кГц, амплітуді 5мкм, температурі 80°C протягом 2с. Твердіння просоченого органічного волокна здійснюють по режиму: витримка при 100°C-1год., витримка при 120°C-3год., витримка при 140°C-2год.

Приклад 5. Просочення склоровінга марка РВМ 19-1160-80 здійснюють як в прикладі 1, але як зв'язуюче використовують епоксидну смолу марки ЕХД [ТУ 6-05-1725-75], яку затверджують ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом [ТУ 6-09-3321-73]. Зв'язуюче обробляють при інтенсивності ультразвукових коливань 3Вт/см², частоті 17кГц, амплітуді 9мкм, температурі 80°C протягом 30хв.

Після виходу просоченого склоровінга з ванни просочення його обробляють при інтенсивності ультразвукових коливань 2Вт/см², частоті 17кГц, амплітуді 6мкм, температурі 80°C протягом 2с. Твердіння просоченого склоровінга здійснюють по режиму: витримка при 80°C-2год., витримка при 130°C-3год., витримка при 160°C-6год.

Порівняльні характеристики просочених і затверділих волокнистих наповнювачів, одержаних по прикладах 1-5 і за відомим способом найближчого аналога, приведені у таблиці.

Таблиця

Властивості епоксидних композицій та просочених і затверділих наповнювачів

Показник	Спосіб [2]*	Пропонуємий спосіб за прикладами				
		1	2	3	4	5
Вміст включень газу, мг/л	до 30%	до 7%	до 6%	до 5%	до 5%	до 4%
Висота підйому по скловолноку при 20°C, мм	0,2 0,3 -	0,8	0,75	-	0,85	1,0
Крайовий кут змочування при 20°C, град	35 29 -	17	18	-	17	14
σ _{виг} , МПа	781 592 917	949	823	625	811	971
σ _{розт.} , МПа	2598 581 1735	2235	3301	822	3318	2412
σ _{ст.} , МПа	341 459 709	931	414	562	406	937
σ _{адг. відр.} , МПа	72 55 54	62	76	65	78	74

Примітка: верхнє значення - для волокна СВМ, середнє - для склотканини Т-10-80, нижнє - для склоровінга

Ступінь дегазації визначали за допомогою Ван-Слайка, а крайовий кут змочування - методом краплі.

Вимірювання міцнісних характеристик композитів проводилося на 15 кільцевих зразках на приклад виконання способу з внутрішнім діаметром 146мм, шириною 10мм, завтовшки 1мм (розтягу-

вання-стиснення) і товщиною: 2мм (вигин) і 55мм (зсув).

Швидкість намотування на оправку складала 6м/хв., зусилля натягнення наповнювача - 30Н, швидкість деформації волокна-32мм/хв.

У таблиці прийняті наступні позначення:

σ_{розт.} - міцність щодо розтягання;

$\sigma_{ст.}$ - міцність при стисненні;

$\sigma_{виг.}$ - міцність при вигині;

$\sigma_{адг.відр.}$ - адгезійна міцність при відриві до сталі
Ст.45.

Як видно з таблиці, пропонований спосіб дозволяє покращити якість просочення, підвищити

механічну міцність і знизити дефектність просочених наповнювачів.

Джерела інформації:

1. А.С. СССР №570932, кл. B05C3/04, 1976г.

2. А.С. СССР №1464441, кл C08J5/24, 1987г.