



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00793

(22) Data de depozit: 27/10/2014

(41) Data publicării cererii:
29/04/2016 BOPI nr. 4/2016

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE
SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI
PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU
NR. 15, SEINI, MM, RO;

• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NITUICA MIHAELA, ȘOS. BERCEI
NR. 39, BL. 107, SC. 1, ET. V, AP. 31,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• FICAI DENISA, STR. GHEORGHE POLIZU
NR. 1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• FICAI ANTON, STR. GHEORGHE POLIZU
NR. 1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• AVADANEI LIDIA, STR. BISTRITEI NR. 8
BL. F27 SC. A AP. 19, PIATA NEAMT, NT,
RO

(54) COMPOZIT STRATIFICAT PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ
ARMATĂ CU ȚESĂTURĂ DIN FIBRĂ DE STICLĂ TRATATĂ

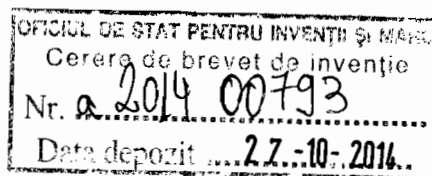
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit stratificat, utilizat pentru realizarea unor componente din industria auto și chimică. Compozitul conform invenției este format din polimer termoplastic, pe bază de polipropilenă, homopolimer sau copolimer, compatibilizat cu polipropilenă

grefată cu anhidridă maleică, armat cu țesătură din fibre de sticlă, cu suprafață funcționalizată cu organosilani.

Revendicări: 3





COMPOZIT STRATIFICAT PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ARMATĂ CU ȚESĂTURĂ DIN FIBRĂ DE STICLĂ TRATATĂ

Invenția se referă la un material compozit stratificat pe bază de polipropilenă armată cu țesătură din fibră de sticlă de tip E boro-silicatică tratată cu diverse tipuri de organosilani.

Materialul compozit stratificat pe bază de matrice termoplastică poliolefinică ranforsată cu fibre de sticlă tratată este destinat realizării unor plăcii stratificate cu utilizării în diverse ramuri industriale cum ar fi: construcția de automobile (carcase pentru baterii), industria chimică (recipienți sub presiune și containere pentru stocare solvenți chimici agresivi), etc.

Materialul compozit stratificat și armat cu fibre se obține prin lipirea mai multor lamine (straturi) cu orientări diferite ale fibrelor. Dacă două sau mai multe lamine succesive au aceeași orientare a fibrelor, ele formează un grup de lamine.

Așezarea fibrelor în lamine sau grupuri de lamine se face în funcție de performanțele mecanice urmărite pentru structura realizată din materialul respectiv (rigiditate, rezistență la anumite solicitări etc.).

Astfel de materiale stratificate pe bază de fibre de sticlă utilizează ca matrice polimerică continuă atât rășini termoreactive cât și rășini termoplastice.

Un astfel de material este studiat în **Brevetul RO 127278A0, (2011)**, („*Amestecuri de formare termoreactivă, metodă de fabricare și produse de prelucrare a lor*”, **Ignatescu Ion, Cojocaru Valentin et al**), unde este descris un amestec de formare la cald prin presare la presiuni ridicate în matrițe închise, obținut din rășini termoreactive fenolice, poliesterice nesaturate sau vinil-esterice, armate cu fibre minerale sau organice în prezență de aditivi capabili să confere proprietăți speciale de autolubrifiere reperelor din aceste materiale. Amestecurile pe bază de rășină fenolică, conțin 100 părți rășină, 3-60% fire și fibre minerale, 1-40% adaosuri de lubrifiere (grafit, bisulfura de molibden sau PTFE) pulbere, 0-30% materiale de umplură, 0.5-4% acceleratori de întărire, ca oxizi de Mg sau Ca, sau hidroxizi ai acestora, 1-4% agenți de demulare (acidul stearic, acidul oleic sau stearații de Ca, Zn sau Al). Dezavantajele acestui brevet sunt că materialele nu prezintă date asupra proprietăților fizico-mecanice și nici asupra proprietăților de exploatare, iar durata de așteptare pentru ca polimerul să fie întărit este lung, iar ciclul de turnare este scump.

În brevetul **U.S.20110178229, (2011)**, („*FIBER-REINFORCED RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY THEREOF*”, **Hirofumi Goda, Toru Iwashita et al**), este descris un compozit pe bază de rășină termoplastică poliolefinică armată cu fibre de sticlă lungi. Rășina termoplastică este modificată cu un acid carboxilic nesaturat sau un derivat al acestuia în procent de 0,01 la 2%, iar cantitatea de fibre lungi adăugată este în procent de 30-80% raportat la 100g rășină termoplastică. Produsele finite din acest amestec sunt obținute prin injecție și sunt destinate realizării componentelor pentru automobile. Datorită cantităților mari de agenți de ranforsare din structura compozitului, a căror vâscozitate este, în general mare trebuie utilizate temperaturi și eforturi de forfecare mari. Dezavantajele sunt date de acești doi factori care inițiază procese de degradare în matrice, concretizate, în particular, într-o variație a distribuției maselor moleculare ale matricii în timpul procesului de formare.

United States Patent no. **8303743B2 (2012)**, ("*Thermoplastic compound plate-shape material, method for manufacturing and articles manufactured using the same*", **Sang Jun Youn et al**), descrie un procedeu de fabricare a materialelor compozite stratificate cu utilizării în industria auto și în domeniul construcțiilor. Structurile compozite multi layer se obțin în 2 etape: - în prima etapă se obține stratul intermediar din polimer termoplastic prin extrudare, urmată de ranforsarea cu un strat continuu de fibră de sticlă și comprimarea cu un al treilea strat care conține (5-65% procente în greutate fibre de ranforsare și 35-95% rășină termoplastică). Metoda conform invenției prezintă dezavantaje majore deoarece rășina termoplastică poliolenică este nepolară și ca urmare interacția la interfața polimer/agent de armare va fi redusă. Acest lucru se datorează în principal diferenței dintre coeficienții de expansiune termică ai polimerilor și umpluturilor minerale care sunt net diferiți, acest lucru fiind responsabil pentru tensiunile reziduale remanente rămase în compozit după întărire și de proprietățile fizico-mecanice slabe.

Problema tehnică pe care o rezolva invenția constă în realizarea unor compozite stratificate pe bază de polipropilenă, compatibilizator-polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, armată cu țesătură din fibre de sticlă funcționalizată cu diverși agenți de cuplare silanici, prelucrate pe extruder-granulator dublu șnec și prelucrate în produse finite la temperaturi și presiuni controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în aplicații specifice cum ar fi: absorbție a energiei, rezistență la șoc, temperatură și deformare prin încovoiere, rigiditate ridicată, rezistență chimică, contracție redusă la formare, densitate mică, anizotropie scăzută.

Materialele compozite stratificate și armate cu fibre sunt alcătuite dintr-o matrice (polimerică) și un material de armare, ales în funcție de caracteristicile și condițiile de utilizare ale produsului proiectat. Introducerea unor materiale de armare sub formă de țesătură urmărește obținerea unor materiale cu rezistențe ridicate în comparație cu materialul plastic folosit ca bază precum și în comparație cu compozitele clasice realizate cu fibre discontinue scurte sau materiale de umplere. Influența materialelor de armare asupra materialului plastic diferă în funcție de materialul ales, de modul de dispunere, de proporția precum și de compatibilitatea la interfața dintre faze.

Fibrele aflate în componența compozitelor pot fi: continuee (unidireționale, bidireționale, sub formă de țesătură și multidireționale) sau discontinuee (unidireționale și orientate întâmplător).

Agenții de cuplare sunt utilizați în compozitele armate cu fibre de sticlă în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice precum și creșterii fracției volumice. În industrie, este de asemenea important ca agenții de cuplare să îmbunătățească stabilitatea termică, extinzând în acest fel posibilitățile de aplicare ale compozitului.

O primă problemă care apare în realizarea acestor materiale este legată de: compatibilitatea fazelor polimerice, apoi dispersarea uniformă și utilajele adecvate pentru realizarea acestui produs cele mai eficiente ce pot fi folosite. Astfel, marea majoritate a polimerilor poliolenici nu sunt compatibili cu umpluturile minerale, datorită diferențelor de polaritate și solubilitate și necesită compatibilizare. Polimerii bloc sau grefați, sunt utilizați în mod curent ca agenți de cuplare în amestecurile polimerice. Se presupune că eficiența lor depinde de compoziție, structura, masa moleculară, etc. Acestia trebuie să fie capabili să îmbunătățească adeziunea dintre faze și să stabilească interacții puternice cu polimerii din sistem. În prelucrarea compozitelor pe bază de polimeri cu materiale

fibroase se urmărește obținerea unor interfețe de forma dorită între componenții individuali din sistem. Obținerea unei interfețe între materialul de armare cu matricea polimerică este dificil de realizat deoarece, marea majoritate a agenților de ranforsare anorganici sunt liofili, nu sunt umectate de către polimeri, iar adeziunea polimer-material de ranforsare este redusă.

Modificarea la limita de separare polimer-umplutură se poate realiza prin două căi principale: tratarea suprafeței materialului de ranforsare sau/și armare, folosind compuși mic-moleculari nepolimerizabili sau polimerizabili, respectiv compuși macromoleculari; cu modificarea matricii polimerice, prin grefarea de grupe funcționale sau copolimerizare.

Proprietățile generale ale materialelor compozite sunt influențate decisiv de natura și proprietățile constituenților, de fracția volumică a componentei de armare și orientarea ei în compozit precum și de rezistența mecanică a interfeței matrice-fibre. În cazul materialelor compozite armate cu fibre, orientarea fibrelor influențează în mod hotărâtor anizotropia materialului, acest lucru determinând una dintre caracteristicile fundamentale ale acestor materiale și anume posibilitatea de a controla această anizotropie printr-o alegere adecvată a orientării fibrelor pentru a prelua sarcinile din exploatare.

Problema obținerii de piese de înaltă calitate din compozite termoplastice ranforsate cu fibre anorganice, rămâne în continuare o problemă deschisă, datorită vâscozității mult prea mari a polimerilor termoplastici care cauzează prin urmare o impregnare foarte slabă a fibrelor. Principala limitare în procesare cu toate acestea a unor astfel de compozite se produce în cazul armării cu fibre continue, deoarece vâscozitatea ridicată necesită presiuni ridicate pentru a se realiza o umectare corespunzătoare, fracții volumice mari respectiv o slabă adeziune la interfața matrice termoplastică/fibră continuă.

În prezenta invenție, s-a selectat ca matrice continuă polipropilena (rezistentă la agenții chimici agresivi, densitate mică și temperatura de topire ridicată) ranforsat cu țesătură de fibră de sticlă de tip E, funcționalizată cu agenți de cuplare de tip (aminopropiltrimetoxisilan, aminopropiltriethoxisilan, diclordimetilsilan și polidiclordisilan) pentru obținerea de produse plăci stratificate cu proprietăți performante (rezistența la tracțiune, rezistența la acțiunea mușchii, contracția scăzută în timpul formării, rezistența chimică).

În acest sens, fibrele de sticlă, au fost funcționalizate cu diverși organosilani prezentați mai sus, în scopul îmbunătățirii adeziunii dintre matricea polimerică și fibre, protejarea suprafețelor față de microvalurile care pot cauza fisuri, ranforsarea stratului de interfață, îmbunătățirea udării și creșterea hidrofobității. Grupările silanice prezente la suprafața țesături de sticlă, vor interacționa cu grupările polare de pe suprafața substratului polimeric (grupări -COOH- rezultate în urma deschiderii ciclului maleic sub influența temperaturii și presiunii), prin dezhidratare, pentru a forma legături primare. În acest mod, o astfel de moleculă este ambifuncțională, ea conține grupări silanice polare capabile să adere la suprafața materialului fibros și o grupare R special proiectată pentru a interacționa cu matricea polimerică. Aderența grupărilor polare hidroxilice la suprafața sticlei se realizează printr-o legătură eterică între grupările SiOH ale sticlei și grupările Si(OH)_y ale silanului.

Procedeele de obținere a materialelor compozite cuprind operațiile de caracterizare materii prime, dozare, realizare compound polipropilenă/polipropilenă grefată cu

anhidrida maleică prin extrudare, realizare plăci stratificate prin metoda presării în matriță, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsele obținute sunt sub formă de granule respectiv plăci stratificate cu proprietăți fizico-mecanice performante, densități peste 1g/cm^3 , preț de cost scăzut, rezistente la acțiunea agenților chimici agresivi etc.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, **prin aceea că** sunt structuri polimerice pe bază de polipropilenă compatibilizată cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică ranforsate cu țesătură de fibre de sticlă funcționalizate prelucrabile prin metoda comprimării în matrița, pentru realizare de plăci stratificate utilizate în diverse domenii.

Aceste materiale compozite stratificate pe bază de polimer termoplastice ranforsate cu țesătură din fibră de sticlă tratată cu organosilani, prezintă compatibilitate maximizată, datorată scăderii concentrărilor de tensiune la limita de separație matrice polimerică/țesătură fibră de sticlă prin utilizarea de compuși organo-anorganici.

Datorită acestor compuși, prezintă proprietăți fizico-mecanice și morfologice superioare comparativ cu compozitele polimerice necompatibilizate.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- Rezistența la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;
- Rigiditate ridicată;
- Con tracție redusă la formare;
- Anizotropie scăzută;
- Rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- Consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a pieselor;
- Rezistența chimică;
- Vâscozitate redusă;
- Compatibilitate și aderență bună cu matricea polimerică.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit stratificat pe bază de polipropilenă și țesătură din fibră de sticlă funcționalizată cu diverși organosilani.

Exemplu:

Se omogenizează într-un extruder granulator dublu șnec cu corotație, 100 părți în greutate de polipropilenă homopolimer sau copolimer cu 1-3 părți în greutate polipropilena grefată cu anhidrida maleică având următoarele caracteristici tehnice ($M_w \sim 9200$, $M_n \sim 3.900$, procentul de anhidridă maleică fiind de 8-10wt.%) având rol dublu (de agent de compatibilizare și lubrifiant intern). Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator se realizează conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 140-150-160-165-170-170-165-140-130°C și viteza de rotație a șnecurilor ~ 50-70 rpm și menținut constant pentru o bună omogenizare. Amestecul este extrudat prin filieră sub forma de șnur, răcit brusc într-o baie cu apă, acesta fiind prevăzut cu o bandă de tragere având rol de a dirija introducerea materialului în camera de uscare, uscat cu aer cald, granulat și ambalat. Țesătura din fibră de sticlă este funcționalizată cu 5 părți în greutate de (aminopropiltrimetoxisilan, aminopropiltriethoxisilan, diclordimetilsilan și polidiclordisilan) raportată la 100 părți în greutate țesătură. Din granulele rezultate, pe bază de polipropilenă și polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, se realizează plăci la dimensiunea de 150x150x2 mm, prin presare în matriță prin metoda compresiei la temperatura de 175°C și presiune de 300kN. Plăcile rezultate sunt pe urmă utilizate pentru realizarea structurilor laminate pe bază de polipropilenă ranforsată cu țesătură din

fibră de sticlă tratată cu organosilani. În acest sens, se realizează plăci stratificate, prin alternarea straturilor de polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică/țesătura fibră de sticlă/ polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, într-o matrice de formare cu dimensiunea de 150x150x4 mm, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți:

- Temperatura platanelor = 165°C
- Timp de preîncălzire – 10 minute;
- Timp de presare – 15 minute;
- Timp de răcire – 12 minute;
- Presiune – 150 kN.

Din plăcile stratificate realizate pe baza de polipropilenă/țesătura din fibra de sticlă, se ștanțează epruvete de tip halteră, iar după 24 h la temperatura camerei acestea sunt supuse determinărilor fizico-mecanice.

Gradul de întrepătrundere a matricei polimere cu țesătură de fibră de sticlă se determină cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (în fractură), pe probele rezultate în urma efectuărilor determinărilor fizico-mecanice.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate: 75 – 80⁰ShD; rezistența la rupere: 20 – 31,7 N/mm²; densitate: > 1.39 g/cm².

Revendicări

1. Compozitele polimerice realizate conform invenției **caracterizate prin aceea că**, sunt alcătuite din polimer termoplastic pe bază de polipropilenă homopolimer sau copolimer, compatibilizate cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, armate cu țesătură din fibre de sticlă cu suprafață funcționalizată cu diferiți organosilani, prelucrabile în produse finite în matrița, destinate realizării diverselor componente din industria auto și chimică.
2. Compozitele polimerice sunt **caracterizate prin aceea că**, conform revendicării 1, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 100 părți în greutate de polipropilenă homopolimer sau copolimer cu 1-3 părți în greutate polipropilenă grefată cu anhidridă maleică având următoarele caracteristici tehnice ($M_w \sim 9200$, $M_n \sim 3.900$, procentul de anhidridă maleică fiind de 8-10wt.%), 5 părți în greutate agenți de funcționalizare de tip (aminopropiltrimetoxisilan, aminopropiltriethoxisilan, diclordimetilsilan și polidiclordisilan) raportată la 100 părți în greutate țesătură.
3. Compozitele polimerice sunt **caracterizate prin aceea că**, conform revendicării 1 și 2, se realizează pe un extruder-granulator conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 140-150-160-165-170-170-165-140-130⁰C și viteza de rotație a șecurilor ~ 50-70 rpm și menținut constant pentru o bună omogenizare, amestecul este extrudat prin filieră sub forma de șnur, răcit brusc într-o baie cu apă, acesta fiind prevăzut cu o bandă de tragere având rol de a dirija introducerea materialului în camera de uscare, uscat cu aer cald, granulat și ambalat, din granulele rezultate, pe bază de polipropilenă și polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, se realizează plăci la dimensiunea de 150x150x2 mm, prin presare în matriță prin metoda compresiei la temperatura de 175⁰C și presiune de 300kN, plăcile rezultate sunt pe urmă utilizate pentru realizarea structurilor laminate pe bază de polipropilenă ranforsată cu țesătură din fibră de sticlă tratată cu organosilani, în acest sens, se realizează plăci stratificate, prin alternarea straturilor de polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică/țesătura fibră de sticlă/ polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, într-o matriță de formare cu dimensiunea de 150x150x4 mm, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți:
 - Temperatura platanelor = 165⁰C
 - Timp de preîncălzire – 10 minute;
 - Timp de presare – 15 minute;
 - Timp de răcire – 12 minute;
 - Presiune – 150 kN.