



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00620**

(22) Data de depozit: **28/08/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2018** BOPI nr. **10/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2017** BOPI nr. **2/2017**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE  
AEROSPAȚIALĂ "ELIE CARAFOLI"-  
I.N.C.A.S. BUCUREȘTI, BD. IULIU MANIU  
NR. 220, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **PELIN CRISTINA ELISABETA,  
STR. RENULUI NR. 3, BL. 49D, SC. C, ET. 6,  
AP. 141, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ȘTEFAN ADRIANA,  
INTR. RECONSTRUCȚIEI NR. 10, BL. 29,  
SC. 6, ET. 1, AP. 225, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PELIN GEORGE, STR. LUNEI NR. 15,  
BÂRLAD, VS, RO;**  
• **DINCA ION, STR. BABA NOVAC NR. 22,  
BL. 24C, AP. 50, SECTOR 3, BUCUREȘTI,  
B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**SHANG-HAN WU, FENG-YIH WANG,  
CHEN-CHI M. MA, WEN-CHI CHANG,  
CHUN-TING KUO, HSU-CHIANG KUAN,  
WEI-JEN CHEN, "MECHANICAL,  
THERMAL AND MORPHOLOGICAL  
PROPERTIES OF GLASS FIBER AND  
CARBON FIBER REINFORCED  
POLYAMIDE-6 AND POLYAMIDE-6/CLAY  
NANOCOMPOSITES", MATERIALS  
LETTERS, VOLUME 49,  
PP. 327-333, 2001; CN 101696322 (A)**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A LAMINATELOR PE BAZĂ  
DE ȚESĂTURĂ DIN FIBRĂ DE CARBON IMPREGNATE  
CU POLIAMIDĂ 6 CU ADAOS DE PULBERI NANOMETRICE  
DE MONTMORILONIT**



# RO 131686 B1

1 Invenția se referă la un procedeu tehnologic de obținere a unui sistem hibrid cu matrice  
din poliamidă 6 cu adaosuri de nanopulberi de tip montmorilonit și material de ranforsare din  
3 țesătura de fibră de carbon.

5 Se cunosc mai multe procedee de obținere a materialelor pe bază de matrici termo-  
plastice și nanofilleri de tipul nanoargilelor, precum montmorilonitul și nu numai. Unul dintre cele  
7 mai utilizate procedee este cel ce presupune amestecare mecanică a topiturii de polimer și a  
nanofilierilor cu ajutorul extruderului urmat de injecție.

9 Acest procedeu are ca principal dezavantaj faptul că amestecarea mecanică este  
insuficientă pentru dispersarea optimă a nanopulberilor și pentru eliminarea tendinței lor de  
aglomerare.

11 Este cunoscut, din articolul "**Mechanical, thermal and morphological properties of  
glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay  
13 nanocomposites**" Shang-HanWu, Feng-YihWang, Chen-Chi.M.Ma, Wen-ChiChang, Chun-  
Ting Kuo, Hsu-ChiangKuan, Wei-JenChen,, - **Materials Letters, Volume 49, July 2001, pp.  
15 327-333**, faptul că, la prepararea fibrelor de carbon și fibrelor de sticlă armate cu poliamidă 6  
și nanocompozite din poliamidă 6/argilă, proprietățile mecanice și termice ale compozitelor din  
17 poliamidă 6/argilă sunt net superioare, aceasta datorându-se efectelor nanometrice.

19 De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **CN 101696322 (A)**, o metodă de pre-  
parare a unui compozit poliamidă 6/montmorilonit, ce cuprinde amestecarea montmorilonitului  
organic epoxidat cu un material grefat la 230...270°C, iar amestecul este topit și amestecat  
21 printr-un extruder, extrudat și granulat pentru a obține preamestecul monomorilonit grefat, apoi  
se amestecă poliamida 6 cu montmorilonitul grefat la 240...280°C.

23 Se cunoaște un alt procedeu care presupune polimerizarea directă, **Usuki A., Kojima  
Y., Kawasumi M., Okada A, Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., "Synthesis of Nylon  
25 6-Clay Hybrid"**, în **Journal of Materials Research** vol. 8, no. 5, 1993, pp. 1179-1184, Ying  
Liang, Tie Lan, **CRESS ALON Nano Nylon 6 For Compounding and Injection Molding**,  
27 **Africa Yebra-Rodriguez, Pedro Alvarez-Lloret, Carolina Cardeii, Alejandro B. Rodriguez-  
Navarro, "Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-  
29 6/montmorillonite nanocomposites"**, în **Applied Clay Science**, vol. 43, no. 2009, pp. 91-97,  
Elodie Naveau, Zita Dominkovics, Christophe Detrembleur, Christine Jerome, Jozsef Hári,  
31 **Károly Renner, Michael Alexandre, Béla Pukánszky, "Effect of clay modification on the  
structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites"**, în **European  
33 Polymer Journal**, vol. 47, no. 2011, pp. 5-15, și adăugarea nanopulberii *in situ*, procedeu  
având dezavantajul că este necesară adăugarea de acceleratori, iar reacția trebuie condusă  
35 la temperaturi ridicate timp de mai multe ore.

37 Un alt procedeu este cel al amestecării în soluție, care presupune dizolvarea polimerului  
într-un solvent adecvat, metodă ce permite omogenizarea nanopulberii prin tehnici potrivite  
(precum ultrasonificarea), procesul putând fi condus la temperatura camerei, fără adăugarea de  
39 agenți chimici suplimentari. Dezavantajul acestei metode este necesitatea prelucrării  
suplimentare pentru realizarea unor materiale omogene destinate diferitelor tipuri de aplicații.

41 Pentru materialele pe bază de matrici termoplastice și agenți de ranforsare sub formă  
de fibre se cunosc mai multe procedee.

43 Astfel că, atunci când fibrele sunt sub formă de fibre lungi, scurte sau tocate, procedeele  
cunoscute sunt cele ce au la bază amestecare în topitură, **N. G. Karsli, A. Aytac, "Tensile and  
45 thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites"**,  
în **Composites Part B**, vol. 51, no. 8, 2013, pp. 270-275, în extruder, **X. H. Zhang, H. Yang,  
47 H. Zhang, C. Y. Wang, "A Carbon Fiber Reinforced Nylon 6 (CFRPA6) Composite**

*Specialized for Military Field Cooking Task"*, în Appl Mech Mater, vol. 224, no. 2012, pp. 199-203, Yusuke Imai, Xinlei Yan, Daisuke Shimamoto, Yuji Hotta, "Relationship Study between Crystal Structure and Thermal/Mechanical Properties of Polyamide 6 Reinforced and Unreinforced by Carbon Fiber from Macro and Local View", in Polymer, vol. 55, no. 23, 2014, pp. 6186-6194, H. M. Laun, "Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics", in Colloid & Polymer Sci, vol. 262, no. 4, 1984, pp. 257-269, microinjecție, J. Wang, M. Gu, "Wear Properties and Mechanisms of Nylon and Carbon-Fiber-Reinforced Nylon în Dry and Wet Conditions", în J Appl. Polym. Sci. vol. 93, no. 2, 2004, pp. 789-795, E. Lafranche, P. Krawczak, J. P. Ciolczyk, J. Maugey, "Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamide 6-6: guidelines to improve flexural properties", in Express Polym Lett, vol. 1, no. 7, 2007, pp. 456-466, sau polimerizare directă, K. Tsuya, A. Onodera, M. Yokokita, Fiber Reinforced polyamide resin composite material and method of manufacture thereof Ube-Nitto Kasei Co., Ltd., Japan. Aceste metode nu pot fi însă aplicate în cazul utilizării țesăturilor ca agenți de ranforsare.

Se cunosc procedee de obținere a compozitelor termoplastice ranforsate cu țesături: impregnarea cu film și impregnarea în topitură, care sunt însă mai dificil de controlat, datorită modificării viscozității polimerului în domeniul temperaturii sale de topire, și nu se pot atinge întotdeauna suprafețe de contact polimer/țesătură suficient de extinse; impregnarea cu pulberi, procedeu ce presupune acoperirea fibrelor cu matricea sub formă de pulbere, urmată de prelucrarea prin încălzire pentru a aplica matricea granulară (prin topire), metodă care este adesea întrebuințată pentru realizarea benzilor din țesături; impregnarea cu solvent, care se utilizează cel mai adesea pentru matrici din PEEK, PEI sau PPS.

Rezultatele studiilor acestora au relevat obținerea unor materiale cu rezistență la întindere și încovoiere, și modul de elasticitate mult superioare polimerului simplu.

Inferioritatea materialelor cu fibre scurte ar fi rezistența mecanică scăzută comparativ cu materialele compozite ranforsate cu țesături, derivată din procentul mai mare de polimer, dar și de gradul de dispersare a agentului de ranforsare în întreaga masă a compozitului.

Procedeu pentru obținerea unor materiale laminate având la bază matrice din poliamidă 6 nanoaditivată și mai multe straturi din țesătură bidimensională din fibră de carbon, conform invenției, implică dizolvarea polimerului într-un solvent adecvat, adăugarea nanopulberii și impregnarea straturilor țesăturii cu soluția obținută, urmată de presarea la temperatură a structurii stratificate.

Avantajul principal al procedurii este acela de a permite dispersarea eficientă a agenților nanometrici prin ultrasonare, ducând la structuri nanocompozite ale matricii nanoaditate ce pot fi ulterior folosite pentru obținerea unor materiale hibride având ca agent de ranforsare țesătura de fibra de carbon. Pentru dispersarea granulelor de poliamidă 6 s-a ales un solvent compatibil care dizolvă acest tip de nylon: acidul formic de concentrație 85%.

Noile materiale compozite hibride ternare ce au putut fi obținute, având la bază matrice din poliamidă 6 și adaosuri de nanopulberi, prezintă proprietăți fizice ridicate și cu o rezistență mecanică crescută datorită folosirii țesăturii din fibră de carbon.

Procedeu poate să fie aplicat în industria construcțiilor de mașini, auto și aeronautică.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este simplu și necesită consumuri energetice scăzute;
- presupune costuri relativ scăzute;
- permite dispersare optimă a agenților nanometrici în matricea polimerică prin tehnica ultrasonicii;
- formarea matricii nanocompozite are loc la temperatura camerei, fără compuși suplimentari;

# RO 131686 B1

1 - impregnarea cu soluția de polimer/nanoaditiv/solvent a țesăturii și eliminarea solven-  
tului permite creșterea calității prin valorificarea superioară a materiei prime, fără pierderi  
3 însemnate ale materiei prime;

5 - procedeul permite obținerea unor materiale compozite hibride (nanocompozite  
lamine) cu țesătura de fibra de carbon cu proprietăți mecanice ridicate;

7 - sistemele nanocompozite hibride obținute, având la bază nanopulberi de montmorilonit,  
prezintă rezistențe mecanice cu 30...45% mai mari și rigiditate cu 40...70% mai mare decât  
compozitele binare fără adaosuri nanometrice.

9 Procedeul de obținere pentru realizarea compozitelor laminate având la bază poliamidă  
6 și mai multe straturi din țesătură din fibră de carbon conform invenției, permite adăugarea de  
11 agenți nanometrici și dispersarea optimă în polimer, prin ultrasonicare, procedeul constând din  
combinarea a două metode: impregnarea cu solvent (impregnarea țesăturii cu soluția de  
13 polimer/nanoaditiv/solvent) și presarea la temperaturi ridicate.

15 Se pot obține noi materiale compozite hibride ternare, constând din compozite  
stratificate cu țesături bidimensionale din fibră de carbon și matrice din poliamidă 6 cu adaosuri  
de nanoargile (de tipul montmorilonitului).

17 Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 și 2, care  
reprezintă:

19 - fig. 1, conceptul tehnologic al sistemului nanocompozit hibrid laminat PA6/montmorilo-  
nit/țesătura din fibră de carbon;

21 - fig. 2, schema de proces tehnologic.

## Exemplul 1

23 Procedeul de obținere a sistemelor compozite hibride cu matrice termoplastică  
performante parcurge opt etape.

25 Granulele de polimer și nanopulberile de montmorilonit sunt uscate la 80°C timp de 24 h  
înainte de utilizare (etapa 1), după care urmează dizolvarea granulelor de poliamidă 6 (PA6)  
27 în acid formic 85% (AF85%) la temperatura camerei (etapa 2). Raportul masic PA6/acid formic  
este de 10% masă polimer la volum de solvent. Amestecare mecanică a soluției se face timp  
29 de 4 h. Adăugarea nanopulberii se face în procente masice de 4% față de polimer și disper-  
sarea în soluția polimer/solvent se realizează prin amestecare mecanică timp de 2 h (etapa 3),  
31 urmată de ultrasonicare timp de 12 min (etapa 4). După dispersarea completă a nanopulberii,  
se obține structura A și se realizează impregnarea succesivă a pliurilor din țesătură de fibră de  
33 carbon (structura B) și dispunerea lor unul peste altul, pentru obținerea laminatelor (structura  
C) (etapa 5). Eliminarea solventului la temperatura camerei se face timp de 48 h (etapa 6).  
35 Suplimentar, se face eliminarea urmelor de solvent la 80...100°C (în etuvă) timp de 8 h (etapa  
7). Etapa finală a procedurii constă în formarea nanocompozitului hibrid cu ranforsare din  
37 țesătură din fibră de carbon (structura D) prin presare la temperatură ridicată descrisă în  
exemplul 2 (etapa 8).

## Exemplul 2

39 Utilizând procedeul de obținere descris în exemplu 1, se formează laminate nanocom-  
41 pozite prin presare la temperaturi ridicate. Programul de presare urmează etapele:

43 - succesiunea de pliuri din țesătură din fibră de carbon este dispusă între platanele  
preseii, aplicând o presiune între 25...30 kg/cm<sup>2</sup>;

45 - încălzirea are loc de la temperatura camerei până la 230°C cu o viteză de  
25...30°C/min, urmată de menținerea pe palier timp de 5 min;

## RO 131686 B1

- în continuarea, temperatura este crescută progresiv în mai multe trepte (conform graficului din fig. 3): la valoarea 235°C cu menținere pe palier 5 min, la valoarea 240°C cu menținere pe palier 10 min, la valoarea 245°C cu menținere pe palier 5 min, și la valoarea 250°C cu menținere pe palier 2 min; 1
  - încălzirea este oprită, iar răcirea are loc lent până la temperatura camerei, cu menținerea laminatului sub presiune; 3
  - se obțin plăci dreptunghiulare din laminate hibride având la bază matrice din poliamidă 6/montmorilonit și pliuri din țesătură din fibră de carbon. 5
  - Se obține astfel un sistem compozit hibrid termoplastice având la bază matrice din poliamidă 6 și adaosuri de montmorilonit în concentrații masice de 4%, și ranfosare din mai multe straturi din țesătură bidimensională din fibră de carbon. 7
- 11

# RO 131686 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19

1. Procedeu de obținere a laminatelor pe bază de țesătură din fibre de carbon impregnate cu poliamidă 6 cu adaos de pulberi nanometrice de tip montmorilonit, **caracterizat prin aceea că** impregnarea țesăturii se realizează cu soluția de solvent care constă din acid formic în care este dizolvată poliamida 6 și în care pulberea de montmorilonit a fost dispersată prin ultrasonicare, după care are loc îndepărtarea solventului și presarea straturilor de țesătură pentru a se forma laminatele.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, după impregnare, solventul se evaporă la temperatura camerei timp de 48 h și suplimentar la 80°C timp de 7 h, la 100°C timp de 1 h, iar după evaporare solventului pe țesătură rămâne o peliculă de poliamidă solidă.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** țesătura pe care este depusă pelicula de poliamidă este presată la temperaturi între 25...250°C.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, între 230...250°C, încălzirea se realizează în trepte după următorul program: 230°C menținere 5 min, 235°C menținere 5 min, 240°C menținere 10 min, 245°C menținere 5 min, 250°C menținere 2 min.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** presarea se face cu o forță de apăsare cuprinsă între 25...30 kg/cm<sup>2</sup>.

(51) Int.Cl.

C08K 3/34<sup>(2006.01)</sup>,

C08K 9/04<sup>(2006.01)</sup>,

C08J 5/04<sup>(2006.01)</sup>

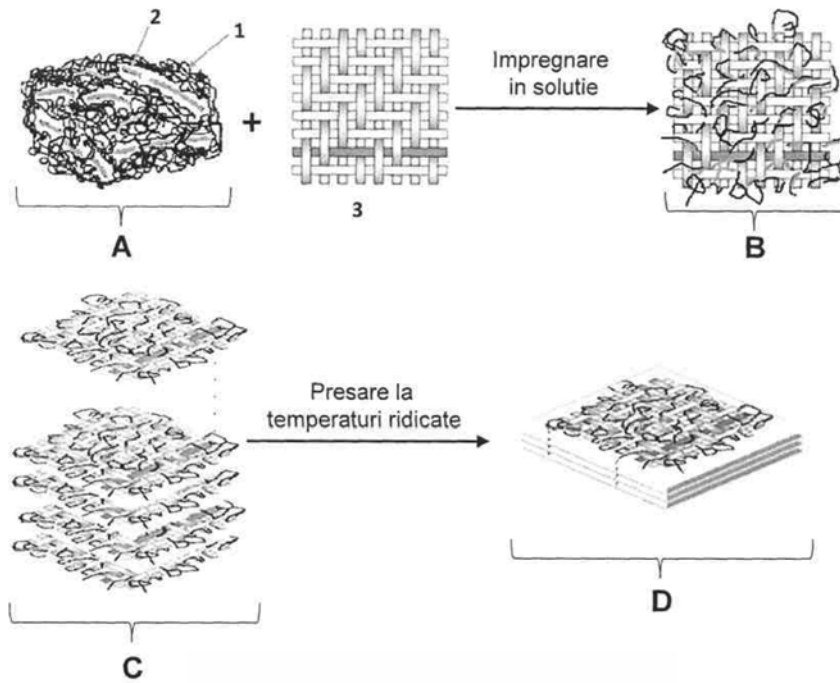


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C08K 3/34 (2006.01);

C08K 9/04 (2006.01);

C08J 5/04 (2006.01)

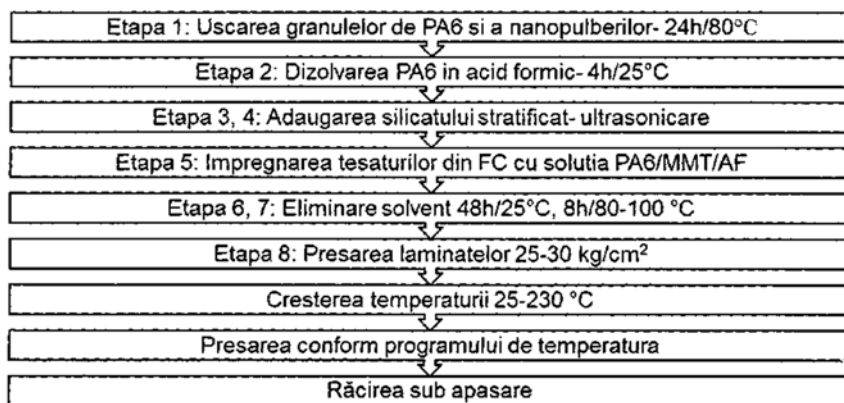


Fig. 2

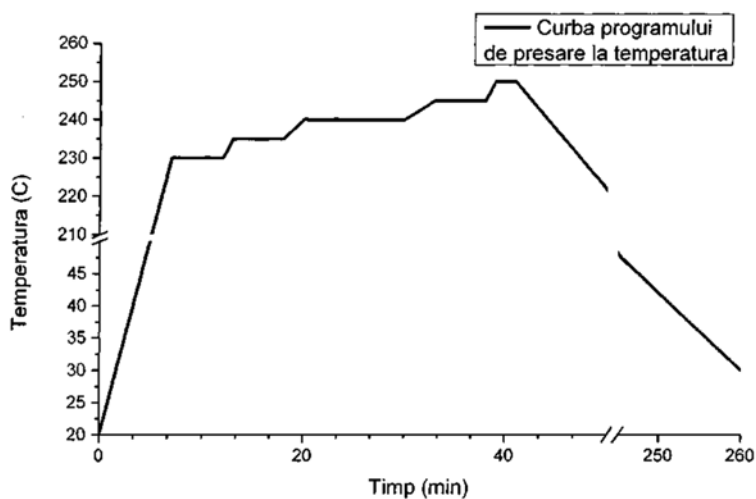


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 494/2018