



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00620

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

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

(71) Solicitant:
• 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,
BĂRLAD, VS, RO;
• DINCA ION, STR. BABA NOVAC NR. 22,
BL. 24C, AP. 50, SECTOR 3, BUCUREȘTI,
B, RO

(54) SISTEM COMPOZIT HIBRID TERMOPLASTIC ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem compozit hibrid, termoplastic, laminat, și la un procedeu de obținere a acestuia. Sistemul conform invenției este format din țesătură bidimensională de fibră de carbon, cu matrice termoplastică din poliamida 6 cu adaos de 4% în greutate nanopulbere de montmorillonit organofilizat. Procedeu conform invenției constă în impregnarea unui număr de pliuri de țesătură de fibră de carbon cu o soluție

rezultată din amestecul de nanopulbere de montmorillonit cu poliamida 6 dizolvată în solvent acid formic, eliminarea solventului și presarea la temperaturi de până la 250°C a structurii laminate rezultate.

Revendicări: 6
Figuri: 3



36

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a. 2015 00620
Data depozit 28.08.2015

SISTEM COMPOZIT HIBRID TERMOPLASTIC SI PROCEDEU DE OBTINERE

DESCRIEREA TEHNICA A INVENTIEI

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui sistem compozit hibrid cu matrice din poliamidă 6 cu adaosuri de nanopulberi de tip montmorillonite și material de ranforsare din țesătura de fibră de carbon și procedeul tehnologic de obținere a sistemului hibrid.

Se cunosc mai multe procedee de obținere a materialelor pe bază de matrici termoplastice și nanofilleri de tipul nanoargilelor precum montmorillonitul și nu numai.

Unul dintre cele mai utilizate procedee este cel ce presupune amestecare mecanică a topiturii de polimer și a nanofillerilor cu ajutorul extruderului urmat de injecție [1-4]. Acest procedeu are ca principial dezavantaj faptul că amestecarea mecanică este insuficientă pentru dispersarea optimă a nanopulberilor și pentru eliminarea tendinței lor de aglomerare.

Un alt procedeu este cel ce presupune polimerizarea directă [2, 5-8] și adăugarea nanopulberii *in situ*, procedeu care, având dezavantajul ca este necesară adăugarea de acceleratori, iar reacția trebuie condusă la temperaturi ridicate timp de mai multe ore.

Un alt procedeu este cel al amestecării în soluție [9-15], care presupune dizolvarea polimerului într-un solvent adecvat, metodă ce permite omogenizarea nanopulberii prin tehnici potrivite (precum ultrasonicarea), procesul putând fi condus la temperatura camerei, fără adăugarea de agenți chimici suplimentari. Dezavantajul acestei metode este necesitatea prelucrării suplimentare pentru realizarea unor materiale omogene destinate diferitelor tipuri de aplicații.

Totodată, pentru materialele pe bază de matrici termoplastice și agenți de ranforsare sub formă de fibre se cunosc mai multe procedee.

Astfel ca, atunci când fibrele sunt sub forma de fibre lungi, scurte sau tocate, procedeele cunoscute sunt cele ce au la bază amestecare în topitură [18] în extruder [19-21], microinjecție [22, 23] sau polimerizare directă [24]. Aceste metode nu pot fi însă aplicate în cazul utilizării țesăturilor ca agenți de ranforsare.

Se cunosc următoarele procedee de obținere a compozitelor termoplastice ranforsate cu țesături: impregnarea cu film [25] și impregnarea în topitură [26-28], metode ce însă sunt mai dificil de controlat datorită modificării viscozității polimerului în domeniul temperaturii sale de topire și nu se pot atinge întodeauna suprafețe de contact polimer/ țesătură suficient de

extinse, impregnarea cu pulberi [29, 30], metodă 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 întrebuițată pentru realizarea benzilor din țesături, și impregnarea cu solvent [31, 32] care cel mai adesea se utilizează pentru matrici din PEEK, PEI sau PPS [33].

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

Se cunoaște un singur exemplu de material compozit ternar având la bază matrice din poliamida 6 nanoaditivată cu 3% montmorillonite obținută ca atare de la producător. În acest caz material de ranforsare este sub formă de fibre scurte din sticlă sau carbon, prelucrate prin extrudare [34].

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.

Este cunoscut faptul că aceste materiale compozite termoplastice au proprietăți comparabile sau chiar superioare materialelor compozite termorigide [2, 16, 17].

Invenția se referă la stabilirea unui procedeu adecvat pentru obținerea unor materiale laminate având la bază matrice din poliamidă 6 nanoaditivată și mai multe straturi din țesătură bidimensională din fibră de carbon. Metoda implică procedeul dizolvării 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 metodei este acela de a permite dispersarea eficientă a agenților nanometrici prin ultrasonare ducând la structuri nanocompozite ale matricii nanoaditivate ce pot fi ulterior folosite pentru obținerea unor materiale hibride având ca agent de ranforsare țesătura de fibră de carbon. Pentru dispersarea granulelor de poliamidă 6 s-a ales un solvent compatibil care dizolva acest tip de nylon: acidul formic de concentrație 85%.

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

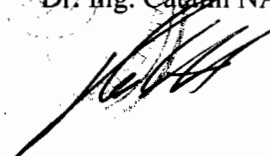
Procedeul este menit să fie aplicat în industria construcțiilor de mașini, auto și aeronautică.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Procedeul de obținere este simplu și necesită consumuri energetice scăzute

Director General INCAS

Dr. Ing. Cătălin NAE



- Procedeu de obținere presupune costuri relativ scăzute;
- Procedeu permite dispersare optimă a agenților nanometrici în matricea polimerică prin tehnica ultrasonicării;
- Formarea matricii nanocompozite are loc la temperatura camerei, fără compuși suplimentari;
- Impregnarea cu soluția de polimer/nanoaditiv/solvent a țesăturii și eliminarea solventului permite creșterea calității prin valorificarea superioară a materiei prime, fără pierderi însemnate ale materiei prime
- Procedeu permite obținerea unor materiale compozite hibride (nanocompozite laminate) cu țesatura de fibră de carbon cu proprietăți mecanice ridicate
- Sistemele nanocompozite hibride având la bază nanopulberi de montmorillonite obținute prezintă rezistențe mecanice cu 30-45% mai mari, și rigiditate cu 40-70% mai mare decât compozitele binare fără adaosuri nanometrice

Invenția prezintă următoarele elemente de noutate:

- Metoda de obținere utilizată pentru realizarea a compozitelor laminate având la bază poliamidă 6 și mai multe straturi din țesătură fibră de carbon care a permis adăugarea de agenți nanometrici și dispersarea optima în polimer, prin ultrasonicare, procedeu constând din combinarea a două metode: impregnarea cu solvent (impregnarea țesăturii cu soluția de polimer/nanoaditiv/solvent) și presarea la temperaturi ridicate
- Obținerea unor 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 montmorillonitului)

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

- fig 1, conceptul tehnologic al sistemului nanocompozit hibrid laminat PA6 /Montmorillonit /țesatura din fibră de carbon
- fig. 2 , schema de proces tehnologic

Exemplul 1. Procedeu de obținere a sistemelor compozite hibride cu matrice termoplastică performante parcurge opt etape.

Granulele de polimer și nanopulberile de montmorillonite sunt uscate la 80°C timp de 24 ore înainte de utilizare (**etapa 1**), după care urmează dizolvarea granulelor de poliamidă 6

Director General INCAS

Dr. Ing. Cătălin NAF

(PA6) 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 de 4 ore. Adăugarea nanopulberii se face în procente masice de 4% față de polimer și dispersarea în soluția polimer/solvent se realizează prin amestecare mecanică timp de 2 ore (**etapa 3**), urmată de ultrasonicare timp de 12 minute (**etapa 4**). După dispersarea completă a nanopulberii, se obține **structura A** și se realizează impregnarea succesivă a pliurilor din țesătură de fibră de 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 de ore (**etapa 6**). Suplimentar se face eliminarea urmelor de solvent la 80- 100°C (în etuvă) timp de 8 ore (**etapa 7**). Etapa finală a procedurii constă în formarea nanocompozitului hibrid cu ranforsare din țesătură din fibră de carbon (**structura D**) prin presare la temperatură ridicată descrisă în Exemplul 2 (**etapa 8**).

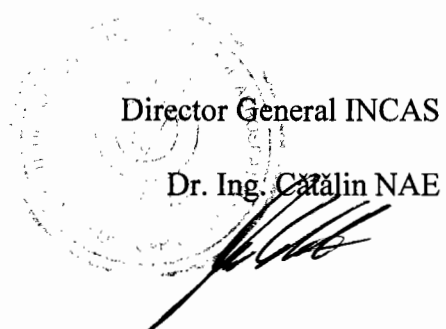
Exemplul 2. Utilizând procedeul de obținere descris în Exemplu 1, se formează laminate nanocompozite prin presare la temperaturi ridicate. Programul de presare urmează etapele:

- Succesiunea de pliuri din țesătură din fibră de carbon este dispusă între platanele preseii, aplicând o presiune între 25- 30 kg/cm²
- Incălzirea 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 minute
- În continuare, temperatura este crescută progresiv în mai multe trepte (conform graficului din Fig. 3): la valoarea 235 °C cu menținere pe palier 5 minute, la valoarea 240 °C cu menținere pe palier 10 minute, la valoarea 245°C cu menținere pe palier 5 minute, și la valoarea 250°C cu menținere pe palier 2 minute;
- Incălzirea este oprită iar răcirea are loc lent până la temperatura camerei, cu menținerea laminatului sub presiune
- Se obțin plăci dreptunghiulare din laminate hibride având la bază matrice din poliamidă 6/montmorillonite și pliuri din țesătură din fibră de carbon

Se obține astfel un sistem compozit hibrid termoplastic având la bază matrice din poliamidă 6 și adaosuri de montmorillonite în concentrații masice de 4 % și ranforsare din mai multe straturi din țesătură bidimensională din fibră de carbon.

Director General INCAS

Dr. Ing. Cătălin NAE



Revendicări

1. Tehnologie pentru obținerea de laminate constând din poliamidă 6 simplă și respectiv poliamidă 6 cu adaosuri de pulberi nanometrice de tip montmorillonite și țesătura de fibră de carbon, **caracterizată prin aceea că** impregnarea țesăturii se realizează cu soluția de solvent constând din acid formic în care este dizolvat polimerul poliamidă 6 și în care nanopulberea a fost dispersată prin ultrasonicare.

2. Tehnologie pentru obținerea de laminate constând din poliamidă 6 simplă și respectiv poliamidă 6 cu adaosuri de pulberi nanometrice de tip montmorillonite și țesătura de fibră de carbon conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** solventul se evaporă la temperatura camerei 48 ore, la 80°C- 7 ore, 100°C- 1 oră

3. Tehnologie pentru obținerea de laminate constând din poliamidă 6 simplă și respectiv poliamidă 6 cu adaosuri de pulberi nanometrice de tip montmorillonite și țesătura de fibră de carbon conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** după evaporarea solventului, pe țesătură rămâne peliculă de polimer solidă

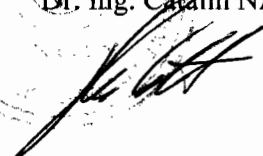
4. Tehnologie pentru obținerea de laminate constând din poliamidă 6 simplă și respectiv poliamidă 6 cu adaosuri de pulberi nanometrice de tip montmorillonite și țesătura de fibră de carbon, **caracterizată prin aceea că** țesătura pe care este depusă pelicula de polimer este presată la temperatură între 25- 250°C

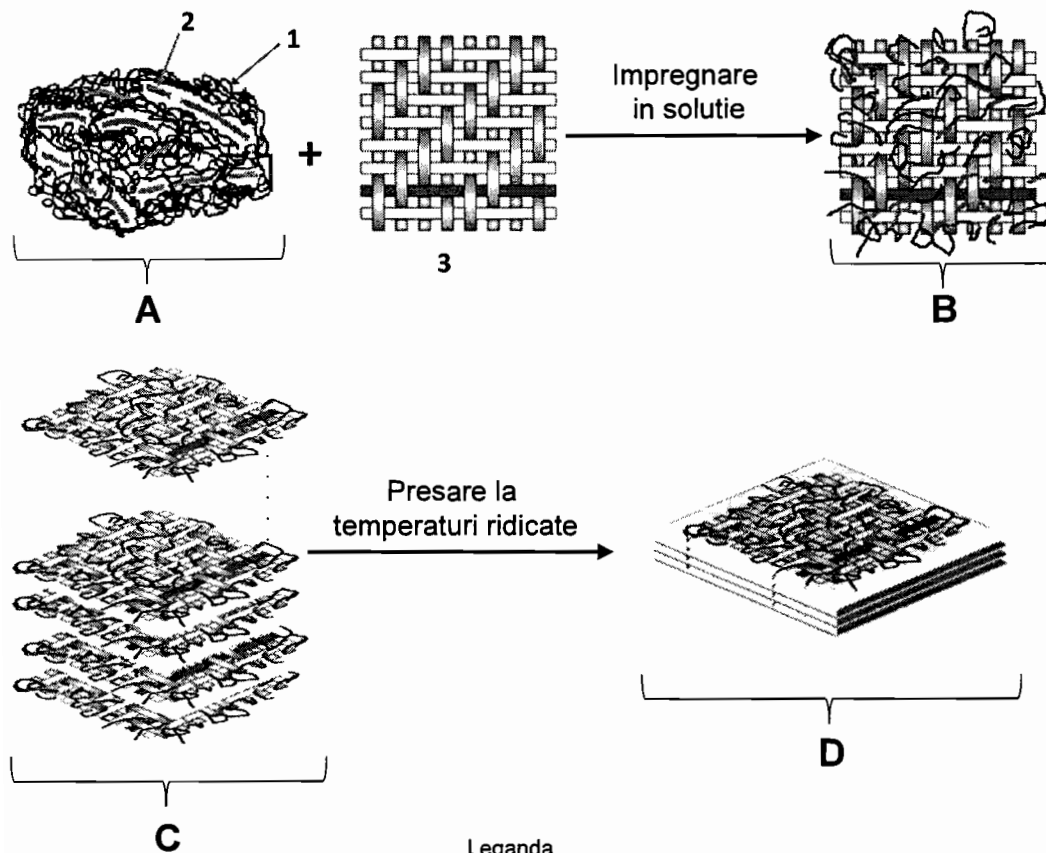
5. Tehnologie pentru obținerea de laminate constând din poliamidă 6 simplă și respectiv poliamidă 6 cu adaosuri de pulberi nanometrice de tip montmorillonite și țesătura de fibră de carbon conform revendicării 4, **caracterizată prin aceea că** între 230-250°C, încălzirea se realizează în trepte după următorul program: 230°C- menținere 5 minute, 235°C- menținere 5 minute, 240°C- menținere 10 minute, 245°C- - menținere 5 minute, 250°C- menținere 2 minute.

6. Tehnologie pentru obținerea de laminate constând din poliamidă simplă și respectiv poliamidă 6 cu adaosuri de pulberi nanometrice de tip montmorillonite 6 și țesătura de fibră de carbon conform revendicărilor 4, 5 **caracterizată prin aceea că** forța de apăsare este de 25-30 kg/cm².

Director General INCAS

Dr. Ing. Catalin NAE





Leganda

- 1- Lant macromolecular din PA6
- 2- Strat silicatic din montmorillonite
- 3- Tesatura bidimensionala de tip twill din fibra de carbon
- A- Nanocompozit polimer (PA6)/ montmorillonite
- B- Compozit ternar constand din 1 pliu PA6/montmorillonite/tesatura din fibra de carbon
- C- Compozit ternar constand din o succesiune de mai multe straturi PA6/montmorillonite/tesatura din fibra de carbon
- D- Sistem nanocompozit hibrid laminat PA6/montmorillonite/tesatura din fibra de carbon

Fig. 1

Director General INCAS

Dr. Ing. Catalin NAE

28-08-2015

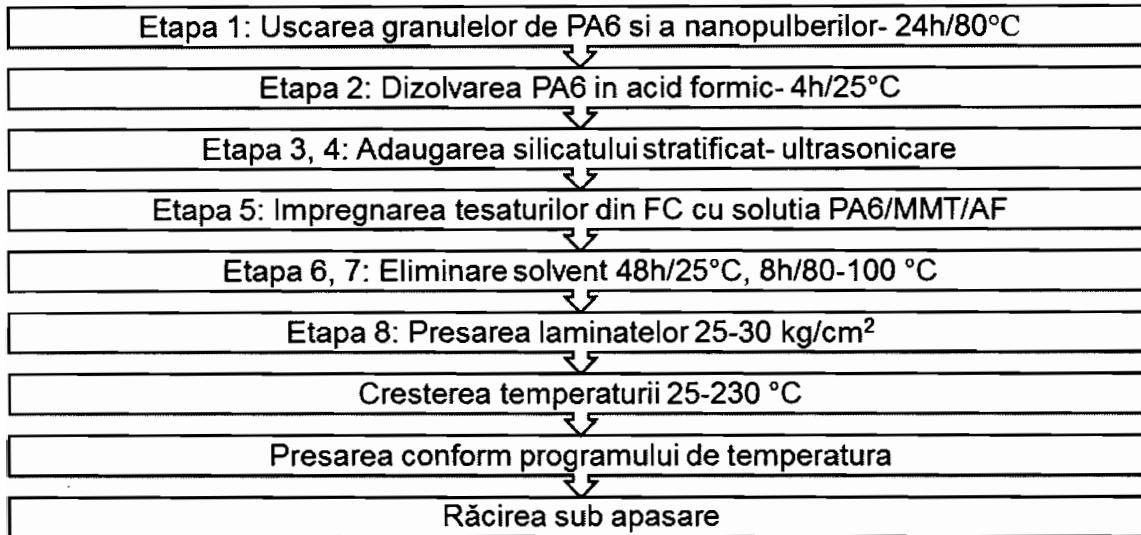


Fig. 2

Director General INCAS

Dr. Ing. Cătălin NAE

28-08-2015

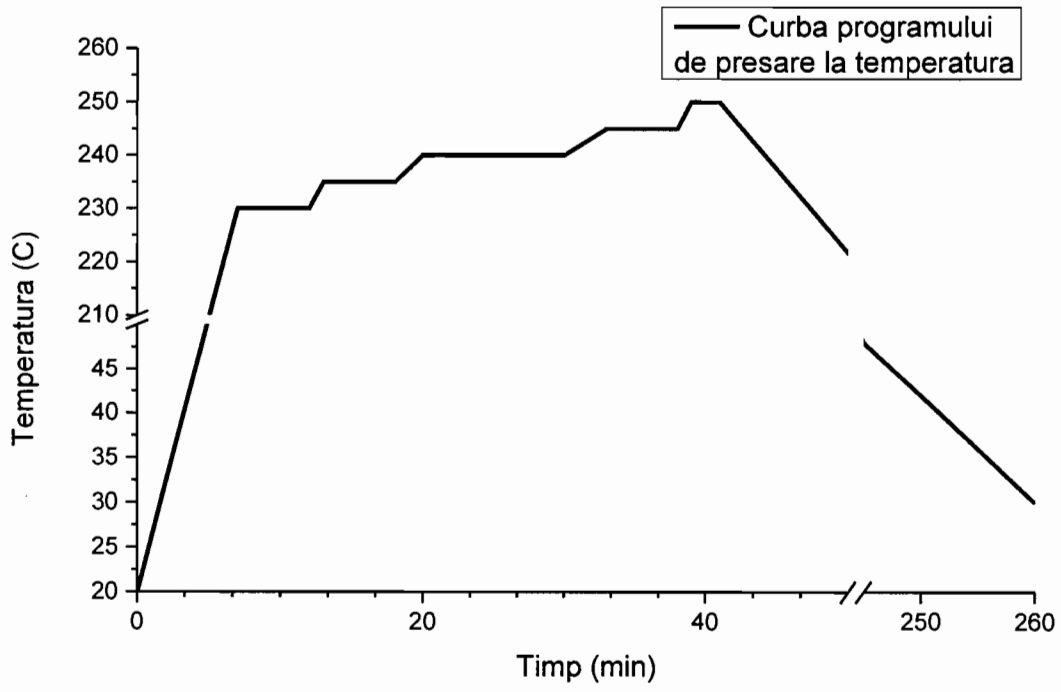


Fig. 3

Director General INCAS

Dr. Ing. Cătălin NAE

