



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 102 407** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) МПК<sup>6</sup> **C 08 J 3/28, 5/06, C 08 L**  
**63/00, B 29 B 15/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94000618/04, 10.01.1994

(46) Дата публикации: 20.01.1998

(56) Ссылки: 1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. - М.-Л.: Химия, 1966, с.768. 2. Армированные полимерные материалы./Под ред. З.А.Роговина, П.М.Валецкого, М.Л.Кербера. - М.: Мир, 1968, с.244. 3. Назаров Г.И., Сушкин В.В., Дмитриевская Л.В. Конструкционные пластмассы. Справочник. - М.: Машиностроение, 1973, с.192. 4. Менько Т.А., Кваша А.Н., Соовьев Л.В. и др. Изменение структуры и физико-механических свойств полимерных материалов под действием постоянного магнитного поля. Электронная обработка материалов. 1982, N 5, с.41-42. 5. SU, авторское свидетельство, 1785909, кл. В 29 С 35/08, 1993. 6. SU, авторское свидетельство, 1597275, кл. В 29 В 15/12, 1990.

(71) Заявитель:  
 Технологический институт Саратовского государственного технического университета

(72) Изобретатель: Студенцов В.Н., Михайлов М.Ю., Царев В.Ф.

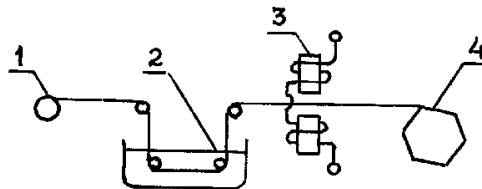
(73) Патентообладатель:  
 Технологический институт Саратовского государственного технологического университета

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к области получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидной смолы, армированной однонаправленным волокнистым наполнителем. Сущность изобретения: увеличение удельной ударной вязкости и разрушающего напряжения при статическом изгибе армированных ПКМ. Способ получения ПКМ, состоящих из эпоксидной смолы и технической нити. Способ основан на том, что, кроме известных операций пропитки волокнистого наполнителя эпоксидной смолой, формообразования и отверждения заготовки дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем после пропитки при напряженности магнитного поля 9000 - 11000 Э в течение 0,8

- 1,8 с. Новым является магнитная обработка свежепропитанных связующим стеклянных, углеродных и поликапроамидных нитей, что приводит к увеличению разрушающего напряжения при статическом изгибе и (или) к увеличению удельной ударной вязкости образцов ПКМ. Положительный эффект состоит в значительном увеличении прочности ПКМ, полученных с применением магнитной обработки. 2 табл.



RU 2 102 407 C1

RU 2 102 407 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 102 407** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 J 3/28, 5/06, C 08 L**  
**63/00, B 29 B 15/12**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94000618/04, 10.01.1994

(46) Date of publication: 20.01.1998

(71) Applicant:  
Tekhnologicheskij institut Saratovskogo  
gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta

(72) Inventor: Studentsov V.N.,  
Mikhajlov M.Ju., Tsarev V.F.

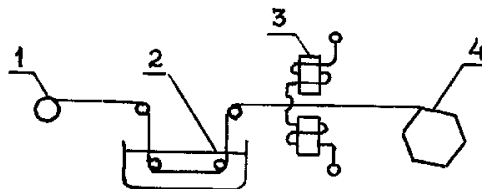
(73) Proprietor:  
Tekhnologicheskij institut Saratovskogo  
gosudarstvennogo tekhnologicheskogo  
universiteta

(54) **METHOD OF MANUFACTURING REINFORCED POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: composite materials. SUBSTANCE: invention relates to manufacture of polymer composite materials based on epoxy resin reinforced by unidirectional fibrous filler. Invention aims at increasing specific impact elasticity and bursting stress upon static bend of reinforced composite material. Method is based on that, in addition to known operations involving impregnation of fibrous filler with epoxy resin, shaping, and hardening of preform, after impregnation, magnetic treatment is additionally performed for 0.8-1.8 s with

magnetic field intensity 9000-11000 Oersted. Magnetic treatment of glass, carbon, and polycapraamide threads freshly impregnated with binder solves aim of invention. EFFECT: essentially increased strength of materials. 2 tbl, 1 dwg



RU 2 102 407 C 1

RU 2 102 407 C 1

Изобретение относится к области получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидной смолы, армированной однонаправленным волокнистым наполнителем. Новый способ рекомендуется использовать для получения конструкционных материалов и изделий из ПКМ.

Традиционно отверждение терморезактивных связующих, к которым относятся эпоксидные смолы, проводят при повышенных температурах и (или) под действием отвердителей [1] При этом структуру и свойства получаемых ПКМ регулируют двумя путями:

1) путем качественного и количественного подбора состава системы (подбора наполнителя, смолы, отвердителя, введение добавок);

2) путем изменения параметров процесса отверждения (температура, давление, продолжительность).

Традиционный способ получения ПКМ на основе эпоксидной смолы и волокнистого наполнителя включает операции: пропитка волокнистого наполнителя эпоксидным связующим, формообразование и отверждение заготовки [2] Разрушающее напряжение при статическом изгибе  $\sigma_{и}$  углепластиков, полученных по традиционному способу [2] составляет 619-676 МПа, а  $\sigma_{и}$  углепластиков, полученных по заявленному способу, достигает 809 МПа.

Удельная вязкость  $a_{уд}$  стеклопластиков колеблется в широких пределах 6-885 кДж/м<sup>2</sup> [3] Заявляемым способом получены стеклопластики, для которых величина  $a_{уд}$  занимает промежуточное положение около 100 кДж/м<sup>2</sup>.

В заявляемом способе получения стеклопластиков, включающем операции пропитки волокнистого наполнителя эпоксидной смолой, формообразования и отверждения заготовки, дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем после пропитки при напряженности магнитного поля 9000-11000 Э в течение 0,8-1,8 с.

В результате происходит повышение разрушающего напряжения при статическом изгибе и (или) удельной ударной вязкости стеклопластиков и углепластиков на основе эпоксидного связующего.

Известно получение углепластика путем отверждения в постоянном магнитном поле [4] Этот способ требует применения магнитов с большим объемом межполюсного пространства и требуется длительная магнитная обработка. В результате  $\sigma_{и}$  углепластиков повышалась на 32% а  $\sigma_{и}$  углепластиков, полученных по заявленному способу, повышается в пределах до 625% по сравнению с материалом, полученным без магнитной обработки.

Дополнительный положительный эффект состоит в том, что заявляемый способ позволяет заменить магнитную обработку всего изделия предварительной сравнительно кратковременной магнитной обработкой отдельных нитей или их пучков, которые войдут в состав изделия.

Предлагаемый способ отличается от известного [5] меньшей продолжительностью

магнитной обработки (0,8-1,8 с вместо 3-20 с) вследствие применения иных наполнителей и связующего.

Известен способ (прототип) пропитки углеродной арматуры эпоксидным связующим, включающий погружение углеродной арматуры в связующее, выдержку ее в нагретом до 80-100°C связующем при воздействии на нее постоянного магнитного поля напряженностью 64-88 кА/м (800-1100 Э) в течение 280-360 с и извлечение пропитанной арматуры [6]

Между прототипом и заявляемым способом существуют значительные отличия в условиях магнитной обработки: в прототипе температура 80-100°C, напряженность магнитного поля 800-1100 Э (64-88 кА/м), продолжительность магнитной обработки 280-360 с. в заявляемом способе температура нормальная 9000-11000 Э, 0,8-1,8 с соответственно.

По способу-протипу проводят выдержку углеродной арматуры в избытке связующего, в заявляемом способе проводится магнитная обработка нити с нанесенном связующим; в заявляемом способе снижаются потери связующего за счет усиления физико-химического взаимодействия связующего и наполнителя.

В заявляемом способе достигается увеличение не только разрушающего напряжения при статическом изгибе  $\sigma_{и}$ , но и ударной вязкости  $a_{уд}$  углепластика (табл.2).

В способе-прототипе технология периодическая, в заявляемом способе непрерывная. Предлагаемая кратковременная магнитная обработка экономически более целесообразна, чем более длительная периодическая по способу-прототипу.

На чертеже изображена схема получения ПКМ: нить с питающей катушки 1 подается в пропиточную ванну 2 с жидкой смолой; пропитанная нить проходит через межполюсное пространство электромагнита 3 и поступает на приемное устройство 4.

Для изготовления образцов и изделий из получаемых ПКМ предложено использовать нити, пропитанные олигомерным связующим. В качестве связующих использовали: связующую ВС25; состав связующего, массовые части: 1) смола ЭХД-100, 2) отвердитель изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) 70-95; 3) пластификатор 6; 4) ускоритель отверждения УГ606/2 1-2; 5) антиадгезив стеарат цинка 3; смесь смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамины ПЭПА.

В качестве наполнителей применяли стекловолокно (стеклянная нить), углеродную нить УКНП/5000 и техническую нить капрон.

Нить с питающей катушки 1 (фиг. 1) подается в пропиточную ванну 2 с жидким связующим; пропитанная нить проходит через межполюсное пространство электромагнита 3 и поступает на приемное устройство 4. Полученные на приемном устройстве (мотовило с плоскими гранями) препреги отверждали при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферное давление) в течение пяти сут. (то же с термообработкой 6 ч при 70°C) или отверждали при прессовании на гидравлическом прессе (190-200°C, 50 атмосфер в течение 30 мин). Из полученных

пластин вырезали образцы стандартных размеров для испытаний.

Определяли следующие характеристики образцов ПКМ: удельную ударную вязкость  $a_{уд}$ , кДж/м<sup>2</sup>, ГОСТ 4647-80; разрушающее напряжение при статическом изгибе  $\sigma_{и}$ , МПа, ГОСТ 4648-71.

Максимальные абсолютные погрешности при определении величин  $a_{уд}$ ,  $\sigma_{и}$  равна соответственно  $\pm 1,8$  кДж/м<sup>2</sup>,  $\pm 1,8$  МПа.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (по традиционному способу).

Стекланную нить пропитывают связующим ВС 25. Из полученного препрега формуют пластины и отверждают при прессовании.

Пример 2.

Пример по примеру 1, отличающийся тем, что после пропитки дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 10000 Э в течение 0,8 с. Далее по примеру 1.

Пример 3.

Пример по примеру 2, отличающийся тем, что проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 9000 Э.

Пример 4.

Пример по примеру 2, отличающийся тем, что проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 11000 Э.

Пример 5.

Пример по примеру 2, отличающийся тем, что проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 7000 Э.

Пример 6.

Пример по примеру 2, отличающийся тем, что проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 12000 Э.

Примеры 7-10.

Примеры по примеру 2, отличающиеся продолжительностью магнитной обработки.

Перечисленные примеры (табл. 1) показывают, что магнитная обработка пропитанных нитей в магнитном поле напряженностью 9000-11000 Э в течение 0,8-1,8 с пластифицирует материал вследствие ориентации сегментов полимерных молекул и приводит к значительному увеличению  $a_{уд}$ . При меньшей напряженности поля и меньшей продолжительности магнитная обработка влияет на прочность материала гораздо слабее.

Дальнейшее увеличение продолжительности до 2 с и более и напряженности поля более 11000 Э не эффективно, так как не приводит к заметному увеличению  $a_{уд}$ . Кроме того, увеличение напряженности поля более 11000 Э значительно повышает энергетические затраты и приводит к перегреву электромагнита.

Пример 11 (по традиционному способу).

Пример по примеру 1, отличающийся тем, что полученный препрег отверждают в нормальных условиях.

Пример 12.

Пример по примеру 11, отличающийся тем, что после пропитки дополнительно проводят операцию обработки постоянным

магнитным полем напряженностью 10000 Э в течение 0,8 с.

Пример 13 (по традиционному способу).

Углеродную нить пропитывают связующим ВС 25. Из полученного препрега формуют пластины и отверждают при прессовании.

Пример 14.

Пример по примеру 13, отличающийся тем, что после пропитки дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 10000 Э в течение 0,8 с.

Пример 15 (по традиционному способу).

Пример по примеру 13, отличающийся тем, что полученный препрег отверждают в нормальных условиях.

Пример 16.

Пример по примеру 15, отличающийся тем, что после пропитки дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 10000 Э в течение 0,8 с.

Магнитная обработка систем, содержащих углеродные нити, не только пластифицирует материал, но и усиливает адгезию между связующим и наполнителем благодаря тому, что углеродные нити обладают протоноакцепторными свойствами и образуют водородные связи со связующим. Поэтому магнитная обработка таких систем приводит не только к значительному увеличению  $a_{уд}$ , но и к значительному увеличению  $\sigma_{и}$  (табл. 2).

Упрочняющее влияние магнитной обработки сохраняется при различных способах отверждения: при прессовании, в нормальных условиях, в нормальных условиях с последующей термообработкой.

Пример 17 (по традиционному способу).

Углеродную нить пропитывают 50% по массе ацетоновым раствором смеси ЭД-20 и полиэтиленполиамин (ПЭПА) 9:1 по массе. Из полученного препрега формуют пластины и отверждают в нормальных условиях с последующей термообработкой 6 ч при 70°C.

Пример 18.

Пример по примеру 17, отличающийся тем, что после пропитки дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 9000 Э в течение 1,8 с.

Пример 19 (по традиционному способу).

Нить капрон пропитывают 50% по массе ацетоновым раствором смеси ЭД-20 и ПЭПА 9:1 по массе. Из полученного препрега формуют пластины и отверждают в нормальных условиях с последующей термообработкой 6 ч при 70°C.

Пример 20.

Пример по примеру 19, отличающийся тем, что после пропитки дополнительно проводят операцию обработки постоянным магнитным полем напряженностью 5300 Э в течение 1,5 с.

Пример 21.

Пример по способу-прототипу [6]

Пример 22.

Пример по примеру 21, отличающийся тем, что магнитная обработка не применяется.

Применение магнитной обработки по способу-прототипу приводит к увеличению  $\sigma_{и}$  углепластика на 60% а по заявляемому способу на 10-620% по сравнению с традиционным способом без

магнитной обработки.

**Формула изобретения:**

Способ получения армированных полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего, включающий операции пропитки волокнистого наполнителя эпоксидным связующим с использованием

постоянного магнитного поля, формообразования и отверждения заготовки, отличающийся тем, что обработку постоянным магнитным полем проводят после пропитки волокнистого наполнителя при напряженности магнитного поля 9000 11000 Э в течение 0,8 1,8 с.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2102407 C1

RU 2102407 C1

Таблица 1

Влияние магнитной обработки на ударную прочность материала, наполненного стекляннй нитью

Пример	Н, Э	$\tau$ , с	Условия отверждения	$a_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>
Традиционный способ				
1	0	0	Прессование	38
2	10000	0,8	Прессование	93
3	9000	0,8	Прессование	75
4	11000	0,8	Прессование	97
5	7000	0,8	Прессование	55
6	12000	0,8	Прессование	99
7	10000	1,2	Прессование	96
8	10000	1,8	Прессование	98
9	10000	0,5	Прессование	58
10	10000	2,0	Прессование	105
Традиционный способ				
11	0	0	Нормальные	51
12	10000	0,8	Нормальные	101

Таблица 2

Влияние магнитной обработки на прочностные характеристики материала, наполненного углеродной нитью

Пример	H, Э	τ, с	Условия отверждения	a <sub>уд</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	δ <sub>н</sub> , МПа
Традиционный способ 13	0	0	Прессование	95	112
14	10000	0,8	Прессование	117	809
Традиционный способ 15	0	0	Нормальные	104	532
16	10000	0,8	Нормальные	120	591
Традиционный способ 17	0	0	Нормальные с термообработкой	89	170
18	8600	1,8	Нормальные с термообработкой	120	188
Традиционный способ 19	0	0	Нормальные с термообработкой	118	46
20	5300	1,5	Нормальные с термообработкой	153	50
Прототип 21	1000	320	Прессование	-*	837
Традиционный способ 22	0	0	Прессование	-	522

\* - испытания не проводились