

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **231437**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403318**

(22) Data zgłoszenia: **27.03.2013**

(51) Int.Cl.

C03C 25/36 (2006.01)

C03C 25/323 (2018.01)

C03C 25/621 (2018.01)

C03C 25/10 (2018.01)

(54)

Modyfikowane włókno szklane i sposób jego otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.09.2014 BUP 20/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2019 WUP 02/19

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet
Technologiczno-Przyrodniczy
Im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich,
Bydgoszcz, PL
UNIwersytet Ekonomiczny w Poznaniu,
Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZENON FOLTYNOWICZ, Poznań, PL
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL
KAZIMIERZ PISZCZEK, Bydgoszcz, PL
DAMIAN MARKS, Bydgoszcz, PL
STANISŁAW ZAJCHOWSKI, Bydgoszcz, PL
JOLANTA TOMASZEWSKA, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Janina Majchrzak

PL 231437 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest modyfikowane włókno szklane i sposób jego otrzymywania.

Włókna szklane stosowane są między innymi jako wzmocnienie lub wypełnienie w kompozytach polimerowych. Przed takim zastosowaniem poddaje się je zazwyczaj modyfikacji powierzchniowej w celu uzyskania lepszej adhezji między włóknami a matrycą polimerową. Niemodyfikowana powierzchnia włókna szklanego ma charakter hydrofilowy i wykazuje bardzo słabą adhezję do większości polimerów, szczególnie poliolefinowych mających zazwyczaj charakter hydrofobowy. Celem modyfikacji jest nadanie powierzchni włókna szklanego charakteru polimerofilowego.

Do modyfikacji powierzchni włókna szklanego stosowane są różne substancje modyfikujące jak i sposoby ich nanoszenia. Substancje modyfikujące nanosi się przez natryskiwanie, nasycanie lub zanurzanie. Obróbka końcowa polega najczęściej na odparowaniu rozpuszczalnika czy utwardzeniu naniesionej apretury polimerowej.

Znane są sposoby modyfikacji powierzchni włókna szklanego poprzez nanoszenie związków krzemoorganicznych tzw. silanowych promotorów adhezji [Pluddemann E. P.: „Silane Coupling Agents”, wydanie 2, Plenum, Nowy Jork 1991]. Znane są także sposoby polegające na nanoszeniu polimerów. Z polskiego opisu patentowego nr 164506 znany jest sposób modyfikacji włókna szklanego przy użyciu syntetycznej żywicy rozpuszczalnej w wodzie. Sposób ten polega na przesycaniu włókna szklanego w postaci rovingu, tkaniny, maty lub wełny wodnym roztworem żywicy zawierającej 1–15% suchej masy polimeru w obecności środków emulgujących, antyelektrostatycznych i bakteriostatycznych, przy czym żywica jest wieloskładnikowym polimerem lub mieszaniną polimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji styrenu, bezwodnika maleinowego oraz przynajmniej jednego monomeru akrylowego. Produkt polimeryzacji jest neutralizowany za pomocą wodnego roztworu węgla metalu alkalicznego lub węgla amonu w obecności monoestru kwasu maleinowego i alkoholu wielowodorotlenowego, i po uzupełnieniu środkami pomocniczymi stosowany jako żywica do preparacji włókien szklanych.

Włókna szklane modyfikowane apreturami otrzymywanymi z polimerów sieciowanych zazwyczaj stosowane są do wzmocniania kompozytów epoksydowych lub poliestrowych, natomiast włókno modyfikowane tą metodą wykazuje bardzo słabe efekty w przypadku dalszego wytwarzania kompozytów z poliolefinami. W tym przypadku najczęściej stosuje się modyfikację włókna szklanego związkami krzemoorganicznymi z grupami winylowymi lub metakrylowymi.

Istotą wynalazku jest modyfikowane włókno szklane składające się z 98% wag. +/- 0,5% włókna szklanego, pokrytego warstwą depozytu węglowego stanowiącego 2,0% +/- 0,5% masy całkowitej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że włókno szklane pokryte w znany sposób chemoutwardzalną żywicą epoksydową lub poliestrową podgrzewa się w warunkach beztlenowych, korzystnie w atmosferze azotu, do temperatury 400 do 600°C w reaktorze mikrofalowym z kontrolą temperatury, do momentu ustabilizowania się temperatury, następnie wsad przetrzymuje się w ustabilizowanej temperaturze do chwili gdy temperatura zaczyna się samoistnie obniżać, po czym ewentualnie otrzymany wsad rozdrabnia się i następnie odgazowuje w znany sposób w temperaturze 200 do 250°C przez 30 do 120 minut.

Proces modyfikacji włókna szklanego zgodnie z wynalazkiem trwa od 30 do 120 minut, zwykle około 90 minut, przy czym moment jego zakończenia jest sygnalizowany spadkiem temperatury po okresie jej stabilizacji. Tak otrzymane włókno jest barwy czarnej.

Dodatkowe wygrzewanie zmodyfikowanego, rozdrobnionego celem ewentualnego rozdzielania powstałych wiązek na pojedyncze włókna, zmodyfikowanego włókna szklanego wykonuje się w celu całkowitego usunięcia substancji lotnych. Dzięki takiej operacji w trakcie przetwarzania kompozytów, w których stosuje się włókno według wynalazku, nie wydzielają się gazy powodujące powstawanie porów w produkcie finalnym.

Nieoczekiwanie okazało się, że ogrzewanie włókna szklanego pokrytego w znany sposób chemoutwardzalną żywicą epoksydową lub poliestrową w reaktorze mikrofalowym prowadzi do dekompozycji matrycy polimerowej, w wyniku czego powstaje ciekała i gazowa frakcja węglowodorowa. Pod wpływem mikrofal, w warunkach beztlenowych układ ogrzewa się do temperatury około 400–600°C. W tej temperaturze rozkładowi ulegają utwardzone żywice, a na powierzchni włókna wytwarza się bardzo cienka warstwa depozytu węglowego mającego dobre powinowactwo zarówno do szkła jak i polimerów, szczególnie poliolefin.

Zmodyfikowane włókno według wynalazku może być stosowane w kompozytach zawierających je w ilości 10 do 80% oraz polietylen, polipropylen lub ich kopolimery, a także recyklaty tych polimerów.

Takie kompozyty mają bardzo dobre właściwości mechaniczne, oraz małą wodorochłonność nawet przy dużym stopniu napełnienia.

Sposób według wynalazku oraz przykład jego zastosowania zostały zilustrowane poniższej.

Przykład I

W znany sposób przygotowano kompozyt poliestrowo-szklany przez nasycenie komercyjnej maty szklanej ciekłą żywicą poliestrową typu Polimal i jej utwardzenie w znany sposób układem sieciującym składającym się z naftenianu kobaltu oraz wodoronadtlenku cykloheksanonu. Otrzymany kompozyt zawierający około 30% włókna szklanego typu E rozdrobniono na strzępiarce, po czym odsiano frakcję 5–30 mm, która stanowiła wsad do reaktora.

Przykład II

Kompozyt epoksydowo-szklany otrzymano przez wymieszanie włókna szklanego (Krintex) pociętego na odcinki długości około 0,4 cm z ciekłą żywicą epoksydową typu Epidian w stosunku wagowym 2:1. Mieszanie prowadzono w temperaturze pokojowej do chwili dokładnego zwilżenia włókna przez żywicę. Następnie do mieszaniny wprowadzono substancję sieciującą – trietylenotetraaminę (TECZA) i po wymieszaniu wyładowano z mieszalnika na tacę metalową wyłożoną folią teflonową, formując płytki o wymiarach 3x10 cm i grubości około 0,5 cm. Po 24 godzinach, gdy mieszanina uległa utwardzeniu otrzymane płytki umieszczano bezpośrednio w reaktorze mikrofalowym.

Przykład III

W reaktorze mikrofalowym z kontrolą temperatury, o pojemności 10 litrów, w którym mikrofałe generowano za pomocą 3 magnetronów o mocy 1 kW każdy, umieszczono 3,0 kg kompozytu z przykładu II (zawierającego ok. 30% frakcji organicznej) szczelnie zamknięto, a następnie reaktor napełniono azotem. Po włączeniu reaktora temperatura początkowo wzrastała do około 500°C, a następnie ustaliła się na 440°C. Po około 90 minutach temperatura zaczęła opadać, co oznaczało zakończenie rozkładu części organicznej kompozytu i pozwoliło na zakończenie procesu ogrzewania.

Powstająca frakcja olejowa była odbierana na dnie reaktora, frakcja gazowa skierowywana do zbiornika. Pozostałą frakcję stałą około 2,1 kg, stanowiło włókno szklane, z naniesioną warstwą depozytu węglowego.

Otrzymane włókno szklane o czarnej barwie zbadano na zawartość pozostałości nierozłożonego polimeru za pomocą testu na wymywanie rozpuszczalnikami organicznymi: CHCl_3 , DMF, DMSO, THF prowadzonego przez 72 godziny. Analiza GC MS ekstraktów nie wykazała obecności fragmentów polimeru. Stwierdzono obecność śladowych ilości głównie pochodnych krzemooorganicznych, pochodzących prawdopodobnie z rozkładu promotora adhezji stosowanego powszechnie do modyfikacji powierzchni komercyjnego włókna szklanego stosowanego w kompozytach, co świadczy iż destrukcja polimeru związanego z włóknem objęła także warstwę bezpośrednio przylegającą do powierzchni włókna. Za pomocą analizy elementarnej stwierdzono zawartość węgla na poziomie 1,8% +/- 0,3%. Zdjęcia SEM wykazały silnie związaną z powierzchnią warstwę depozytu węglowego.

Tak otrzymane włókno szklane rozdrobniono w młynie wolnoobrotowym tak, aby nie uszkodzić włókien, a jedynie rozdzielić ewentualnie powstałe wiązki i skupiska na pojedyncze włókna. Rozdzielone włókna wygrzewano przez 90 minut w temperaturze około 200 +/- 5°C w atmosferze powietrza do całkowitego usunięcia substancji lotnych.

Po tym procesie włókno było barwy czarnej, zawartość węgla nie uległa praktycznie zmniejszeniu.

Przykład IV

Analogicznie jak w przykładzie III wykonano modyfikację włókna szklanego stosując jako wsad do reaktora kompozyt przygotowany według przykładu II. Otrzymane modyfikowane włókno szklane zawierało 2,2 +/- 0,3% depozytu węglowego i miało charakterystykę fizyko-chemiczną praktycznie identyczną jak włókno otrzymane wg przykładu III.

Przykład V – zastosowanie modyfikowanego włókna szklanego według wynalazku

Kompozyty otrzymuje się przez zmieszanie w odpowiedniej proporcji wagowej modyfikowanego włókna szklanego oraz polimerów termoplastycznych typu PE-HD, PP, recyklat PE, kopolimery PE-PP. Mieszanie można przeprowadzić w oddzielnym urządzeniu mieszającym lub bezpośrednio w wylłaczarce:

- a) Polimer termoplastyczny oraz modyfikowane włókno szklane otrzymane jak w przykładzie III wprowadzono we wskazanej proporcji bezpośrednio do kanału zasilającego wylłaczarki, przy użyciu urządzeń dozująco-mieszających zamontowanych na wylłaczarce. Mieszaninę poddano procesowi wylłaczania, z zastosowaniem wylłaczarki dwuślimakowej, w temperaturze

nie przekraczającej 210°C. W zależności od typu głowicy wytaczarskiej zainstalowanej w wytłaczarce można wytwarzać wyroby gotowe (profile, rury, płyty) lub granulaty przeznaczone do dalszego przetwarzania metodą wtryskiwania, prasowania, odlewania rotacyjnego i innych.

- b) Odważoną ilość termoplastycznego polimeru wprowadzono na obracające się bębny walcarki. Po przejściu w stan plastyczny do masy wprowadzono odpowiednią ilość napelnacza (włókno szklane modyfikowane w reaktorze mikrofalowym zgodnie z przykładem III), a następnie tak uzyskaną kompozycję walcowano przy zachowaniu stałych parametrów: temperatura walców – 160°C, czas walcowania – 10–15 minut, frykcja – 1:1,5; szybszy walec 27 obr/min, wolniejszy walec 17 obr/min, początkowo stosowano szczelinę międzywalcową o szerokości 2 mm, po 5 minutach zwiększono ją dwukrotnie. Kompozyt po zdjęciu z walców i ochłodzeniu zmielono w młynku nożowym do tworzyw polimerowych, a następnie suszono w temperaturze 105°C przez 3 h, w celu uzyskania wilgotności poniżej 1%.

Otrzymany gotowy kompozyt nadaje się do dalszego przetwarzania metodą wtryskiwania, prasowania, odlewania rotacyjnego i innych.

Przykład VI

Z kompozytu otrzymanego metodą wg przykładu Vb z użyciem PE-HD (80%) oraz modyfikowanego włókna według przykładu III (20%) przygotowano znormalizowane kształtki badawcze według normy PN-EN ISO 527-1, dla których oznaczono podstawowe parametry fizyko-mechaniczne oraz wodochłonność (po trzech tygodniach). Dla porównania wykonano badania identycznych kształtek wykonanych z polimeru wzmacnianego komercyjnym włóknem szklanym typu E, modyfikowanym związkami krzemooorganicznymi (mata 300 g/m²) oraz polimeru bez napelnacza.

Wyniki przedstawiono w tabeli

Rodzaj napelnacza	Udarność [kJ/m ²]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	Moduł Young'a [MPa]	Gęstość [g/cm ³]	Twardość Shore'a [Sh°D]	Wodochłonność [%]
bez	n.b.	23,1	354	915	0,95	70	n.b.
wg przykł. III	42,4	50,46	37,65	2918	1,064	75	0,71
komercyjny	48,6	17,7	37,49	1104	1,068	74	0,91

Przykład VII

Kompozyt otrzymany metodą według przykładu Va z polipropylenu (40%) i modyfikowanego włókna szklanego otrzymanego jak w przykładzie IV (60%) badano analogicznie jak w przykładzie VI. Badane parametry były przeciętnie 20–30% wyższe niż analogiczne parametry dla kompozytu z napelnaczem komercyjnym, a wodochłonność była prawie dwukrotnie niższa niż dla kompozytu z napelnaczem komercyjnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Modyfikowane włókno szklane, **znamiennie tym**, że składa się z 98% +/- 0,5% wag. włókna szklanego, pokrytego warstwą depozytu węglowego stanowiącego 2,0% +/- 0,5% masy całkowitej.
2. Sposób otrzymywania modyfikowanego włókna szklanego, **znamienny tym**, że włókno szklane pokryte w znany sposób chemoutwardzalną żywicą epoksydową lub poliestrową podgrzewa się w warunkach beztlenowych, korzystnie w atmosferze azotu, do temperatury 400 do 600°C w reaktorze mikrofalowym z kontrolą temperatury, do momentu ustabilizowania się temperatury, następnie wsad przetrzymuje się w ustabilizowanej temperaturze do chwili gdy temperatura zaczyna się samoistnie obniżać, po czym ewentualnie otrzymany wsad rozdrabnia się i następnie odgazowuje w znany sposób w temperaturze 200 do 250°C przez 30 do 120 minut.