



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55151 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C08L 63/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

1

(21) u201005495

(22) 05.05.2010

(24) 10.12.2010

(46) 10.12.2010, Бюл. № 23, 2010 р.

(72) ЖИЛЬЦОВА СВІТЛАНА ВІТАЛІЇВНА, МИХА-  
ЛЬЧУК ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ, ПЛАТОНО-  
ВА ОЛЬГА ОЛЕГІВНА, ЛУГОВА ГАННА ОЛЕКСА-  
НДРІВНА, ГРИГОРЕНКО ТЕТЯНА ІЛЛІВНА

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Епоксидний композит, який містить органічну  
складову на основі епоксидної смоли, ангідридно-  
го твердника ізометилтетрагідрофталевого ангід-  
риду й амінного прискорювача тверднення 2,4,6-  
трис-(N,N-диметиламінометил)фенолу, а також  
кремнійорганічного наповнювача на основі суміші  
тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксиси-  
лану, ацетону й водного розчину нітратної кисло-

2

ти, який відрізняється тим, що як епоксидну смо-  
лу використано диігліцидиловий етер дициклогекс-  
силпропану при наступному співвідношенні компо-  
нентів, мас.ч.:

органічна складова:	
диігліцидиловий етер дициклогексисилпропану	100
ізометилтетрагідрофталевий ангідрид	76
2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенол	0,53
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	2-26
гліцидоксипропілтриетоксисилан	1,4-17,4
ацетон	1,8-23,4
водний розчин нітратної кислоти	0,5-6,2.

Корисна модель належить до галузі епоксидних композитів ангідридного тверднення, модифікованих кремнійорганічним наповнювачем, сформованим за золь-гель технологією, що можуть бути використані як захисні антикорозійні покриття та клеї гарячого тверднення у авіаційній та машинобудівній промисловості.

Відомий епоксидний композит, одержаний при використанні диігліцидилового етеру бісфенолу А як базового компонента органічної матриці, твердника метилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенолу і дисперсного наповнювача, сформованого золь-гель методом з використанням тетраетоксисилану, ізопропілового спирту і водного розчину хлористоводневої кислоти [1]. До недоліків даної композиції можна віднести тривалий час тверднення, а також втрату гомогенності - в процесі формування утворювався непрозорий композит.

За технічною суттю найбільш близьким до епоксидного композиту, який заявляється, є епоксидно-неорганічний композит, що містить: органічну складову, до якої входять циклоаліфатична епоксидна смола (100мас.ч.), ангідридний твердник (140мас.ч.), аміний прискорювач (0,7мас.ч.), кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану (5,6-62мас.ч.), гліцидоксипро-

пілтриетоксисилану (3,8-41мас.ч.), ацетону (5-56мас.ч.) й водного розчину нітратної кислоти (1,3-15мас.ч.) [2].

Відомий композит, одержаний з використанням триепоксиду 1,1-диметил-3-циклогексену, характеризується високою крихкістю, через що відбувається погіршення стійкості клейових з'єднань внаслідок підвищення швидкості зростання тріщин при навантаженні.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення епоксидного композиту, який містить диігліцидиловий етер дициклогексилпропану, що дозволить зменшити густину зшивання епоксидної матриці, знизити крихкість кінцевого матеріалу, що сприятиме покращенню фізико-механічних характеристик композиту.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в епоксидному композиті, який містить органічну складову на основі епоксидної смоли, ангідридного твердника ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенолу і дисперсний кремнійорганічний наповнювач, одержаний золь-гель методом при змішуванні тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону й водного розчину нітратної кислоти, згідно корисної моделі, в якості епоксидної смоли використано диігліцидиловий етер дициклогексилпропану при

(19) UA (11) 55151 (13) U

наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	76
2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенол	0,53
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	2-26
гліцидоксипропілтриетоксисилан	1,4-17,4
ацетон	1,8-23,4
водний розчин нітратної кислоти	0,5-6,2.

Як базовий компонент для полімерної матриці обрано низькомолекулярну епоксидну смолу дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX™ RESIN 1510 - гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20). Для зшивання епоксидної смоли використовували стехіометричну кількість твердника ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду (ізо-МТГФА, ЕРІКURE 3601, HEXION) та прискорювач тверднення 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенол (УП-606/2, УкрдержН-Діпластмас) у кількості 0,3мас.ч. відносно сумарної кількості епоксидної смоли й ангідриду.

З метою поліпшення когезійних властивостей епоксидного композита в органічну матрицю вводили дисперсний кремнійорганічний наповнювач (0,5-6мас.% у перерахунку на SiO<sub>2</sub>), одержаний in situ за золь-гель технологією змішуванням тетраетоксисилану (ТЕОС) і гліцидоксипропілтриетоксисилану (ЕС-1) з ацетоном і водним розчином нітратної кислоти. ЕС-1 додавали для покращення сумісності золь з епоксидною смолою і стабілізації композицій. При вмісті наповнювача 0,5-1,5мас.% відносно сумарної кількості органічної складової спостерігається ефект армування епоксидної матриці дисперсним наповнювачем, що сприяє підвищенню модуля пружності, когезійної міцності й адгезії до алюмінієвого субстрату. Введення у матеріал наповнювача 3мас.% і вище призводить до порушень структури органічної матриці внаслідок надмірного укрупнення дисперсних частинок і погіршення фізико-механічних характеристик композита.

Композит формують за наступною технологією:

Дозування компонентів, формування золю кремнійорганічного наповнювача змішуванням ТЕОС, ЕС-1, ацетону й водного розчину нітратної кислоти, через 24 години додавання до золю епоксидної смоли і вакуумування одержаної суміші протягом доби, додавання ангідриду і прискорювача тверднення, ретельне змішування композиту до повної гомогенізації, нанесення на субстрат або виливання у форму, тверднення за режимом: 1год. при 120°C+2год. при 160°C+2год. при 180°C.

Приклад конкретного виконання.

Приклад 1

Для одержання композита з вмістом наповнювача 0,5мас.% відносно сумарної кількості органічної складової змішують: 2г ТЕОС, 1,4г ЕС-1, 0,5г водного розчину нітратної кислоти, 1,8г ацетону.

Розчин перемішують до повної гомогенізації і залишають на 24 години. До одержаного золю додають 100г EPONEX 1510, ретельно перемішують і вакуумують протягом доби, потім додають 76г ізо-МТГФА і 0,53г УП-606/2, перемішують і наносять на субстрат або виливають у форму. Тверднення проводять за наступним режимом: 1год. при 120°C+2год. при 160°C+2год. при 180°C.

Приклад 2

Композит з вмістом наповнювача 3мас.% відносно сумарної кількості органічної складової готують подібно до приклада 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	76
2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенол	0,53
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,6
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,4
ацетон	11,3
водний розчин нітратної кислоти	3.

Приклад 3

Композит з вмістом наповнювача 6мас.% відносно сумарної кількості органічної складової готують подібно до приклада 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	76
2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенол	0,53
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	26
гліцидоксипропілтриетоксисилан	17,4
ацетон	23,4
водний розчин нітратної кислоти	6,2.

Розроблений епоксидний композит характеризується підвищеними фізико-механічними властивостями відносно прототипу: на 14 % вища адгезійна міцність системи при введенні кремнійорганічного наповнювача в оптимальній кількості за рахунок зниження внутрішніх напружень в органічній матриці, а також ефекту армування епоксидної сітки дисперсними частинками наповнювача (при збереженні високої прозорості). Використання епоксидної смоли EPONEX 1510 дозволяє одержувати композити з високою міцністю при нижчих концентраціях наповнювача (0,5-1,5мас.%) порівняно з прототипом, для якого спостерігається максимум адгезійної міцності при вмісті наповнювача 3,0мас.%, що дозволяє здешевити процес синтезу композиту за рахунок використання меншої кількості компонентів золю.

В таблиці 1 наведено приклади конкретного використання композиції: технічні рішення згідно з заявкою, контрольні приклади прототипу, а також їх порівняльні властивості.

Таблиця 1

Показник	Епоксидний композит							Прототип				
	Вміст наповнювача, мас %											
	0	0,5	1,0	1,5	3,0	4,5	6,0	0	1,0	1,5	3,0	4,5
Адгезійна міцність при відриві $\sigma_{\text{відр}}$ , МПа	35	46	47	41	36	26	24	28	34	36	42	33
Модуль пружності E, ГПа	0,64	0,74	0,79	0,86	0,78	0,83	0,84	0,71	0,91	1,22	1,00	0,91
Міцність при розтягуванні $\sigma_p$ , МПа	65,8	73,6	74,9	75,4	65,2	69,6	67,1	64,0	74,3	75,3	74,1	72,7
Деформація при розриві $\varepsilon_p$ , %	9,3	9,0	8,4	7,9	6,7	6,9	6,1	6,0	8,0	7,7	6,5	7,3

Адгезійну міцність при відриві  $\sigma_{\text{відр}}$  визначали на алюмінієвих зразках сплаву Д-16 відповідно ГОСТ 14760-69 «Клеи. Метод определения прочности при отрыве». Поверхню перед склеюванням обробляли корундом на шліфувальній плиті для надання шорсткості поверхні й видалення оксидної плівки, після чого знежирювали ацетоном. Товщина шару адгезива становила 70-100мкм.

Граничні механічні властивості при одноосьовому розтягуванні (міцність при розтягуванні  $\sigma_p$  і деформацію при розриві  $\varepsilon_p$ ) визначали на динамометрі типу Полянї при швидкості деформації  $3,8 \cdot 10^{-5}$  м/с [3]. Модуль пружності  $E$  розраховували за кутом нахилу початкової ділянки кривої  $\sigma_p = f(\varepsilon_p)$ .

#### Джерела інформації:

1 Viscoelasticity of epoxy resin/silica hybrid materials with an acid anhydride curing agent / W. Araki, Sh. Wada, T. Adachi // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - Vol.108, N4. - P.2421-2427.

2 Динамические механические и адгезионные свойства эпоксидно-полисилоксановых нанокомпозитов, полученных золь-гель методом / С.В. Жильцова, Н.В. Бабкина, В.М. Михальчук, Т.И. Григоренко, О.Г. Пурикова, В.А. Белошенко // Полимерный журнал. - 2010. - №1. - С.11-16 (прототип).

3 Методы измерения механических свойств полимеров / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. - М.: Химия, 1978. - 336с.