



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65649 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C08L 63/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

1

(21) u201106480

(22) 23.05.2011

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) ЛУГОВА ГАННА ОЛЕКСАНДРІВНА, МИХАЛЬ-
ЧУК ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ, ГУРТОВИЙ
ДМИТРО ВАЛЕРІЙОВИЧ(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(57) Епоксидний композит, що містить органічну
складову на основі епоксидної смоли, ангідридно-
го отверджувача ізо-метилтетрагідрофталевого
ангідриду, прискорювача тверднення ацетилаце-
тонату металу (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+}) і дисперсний крем-
ніеорганічний наповнювач на основі суміші тетрае-
токсисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану,
ацетону й водного розчину нітратної кислоти, який

2

відрізняється тим, що як епоксидну смолу вико-
ристано дигліцидиловий етер дициклогексилпроп-
ану при наступному співвідношенні компонен-
тів, мас. ч.:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогек- силпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангі- дрид	93,6
ацетилацетонат металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+})	0,1-2
кремніеорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Корисна модель належить до галузі епоксид-
них композитів ангідридного тверднення, що міс-
ять кремніеорганічний наповнювач, сформований
золь-гель методом. Композит може бути викорис-
тано як захисне покриття для захисту металевих
поверхонь від корозії і кам'яних споруд від біоуру-
нування.

Відомий епоксидний композит, одержаний при
використанні дигліцидилового етеру дициклогек-
силпропану як базового компонента органічної
матриці, твердника ізо-метилтетрагідрофталевого
ангідриду, прискорювача 2,4,6-трис-(N,N-
диметиламінометил) фенолу і дисперсного напов-
нювача, сформованого золь-гель методом з вико-
ристанням тетраетоксисилану, гліцидоксипропіл-
триетоксисилану, ацетону і водного розчину
нітратної кислоти [1]. До недоліків даної композиції
можна віднести те, що прискорювач тверднення
аміноної природи може викликати агрегацію поліси-
локсанових частинок під час формування золю.
Тому його додають на останній стадії приготуван-
ня композиту, що ускладнює технологічний про-
цес. При цьому необхідним є дуже швидкий і рете-
льний розподіл каталізатора в об'ємі композиції
для запобігання утворення локальних ділянок з
підвищеною концентрацією 2,4,6-трис-(N,N-
диметиламінометил) фенолу. На таких ділянках

може проходити швидке гелеутворення, через що
композит матиме неоднорідну структуру.

Альтернативними прискорювачами ангідрид-
ного тверднення епоксидних олігомерів є ацети-
лацетонати металів. В роботі [2] описана компози-
ція, яка складається з 100 мас. ч. епоксидної
смоли, 25-200 мас. ч. ангідридного твердника і
містить від 0,002 до 1 мас. ч. ацетилацетонату
металу, що діє як латентний прискорювач тверд-
нення.

За технічною суттю найбільш близьким до
епоксидного композиту, який заявляється, є епок-
сидно-неорганічний композит, що містить: органіч-
ну складову, до якої входять триепоксид 1,1-
диметилпол-3-циклогексену (100 мас. ч.), ангідрид-
ний отверджувач ізо-метилтетрагідрофталевий
ангідрид (144 мас. ч.), ацетил-ацетонат металу
(Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) як прискорювач тверднення
(0,1 мас. ч.), кремніеорганічний наповнювач на
основі суміші тетраетоксисилану (16 мас. ч.), глі-
цидоксипропілтриетоксисилану (10,7 мас. ч.), аце-
тону (16,6 мас. ч.) й водного розчину нітратної ки-
слоти (4,2 мас. ч.) [3]. Цей композит
характеризується високою крихкістю, через що
відбувається погіршення його експлуатаційних
властивостей.

(19) UA (11) 65649 (13) U

В основу корисної моделі поставлено задачу створення епоксидного композиту, який містить епоксидну смолу з двома гліцидиловими групами, 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 отверджувача ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення ацетилацетонату металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) і дисперсний кремнієорганічний наповнювач, згідно корисної моделі, як епоксидну смолу використано диігліцидиловий етер дициклогексилпропану при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:	
диігліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
ацетилацетонат металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+})	0,1 - 2
кремнієорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Як базовий компонент для полімерної матриці обрано низькомолекулярну епоксидну смолу диігліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX™ RESIN 1510 - гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД - 20). Для зшивання епоксидної смоли використовували твердник ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (ізо-МТГФА, EPIKURE 3601, HEXION), кількість якого відповідає стехіометричному співвідношенню епоксидна смола - отверджувач, що є оптимальним для одержання максимально зшитого полімеру. Відхилення від стехіометрії веде до збільшення виходу золь-фракції композитів. Ацетилацетонати Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} використано як прискорювачі тверднення у кількості 0,1 - 2 мас. ч. Нижня границя - це мінімальна кількість прискорювача, необхідна для ефективного каталізу реакції тверднення, верхня обмежена обмеженою розчинністю ацетилацетонатів в системі.

В органічну матрицю вводили дисперсний кремнієорганічний наповнювач, 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. Кількість етоксисиланів взято такою, щоб забезпечити вміст утвореного дисперсного наповнювача (у перерахунку на SiO_2) 3 % відносно загальної маси епоксидної смоли й ангідриду. Вміст кремнієорганічного наповнювача і мольні співвідношення прекурсорів такі самі, як у найближчому аналогу.

Композит формують за наступною технологією:

Дозування компонентів, розчинення ацетилацетонату металу в епоксидній смолі, додавання ТЕОС, ЕС-1, ацетону й водного розчину нітратної кислоти для формування золь кремнієорганічного наповнювача, через 24 години вакуумування одержаної суміші протягом доби, додавання ангідриду, ретельне змішування композиту до повної гомогенізації, нанесення на субстрат або виливання у форму, тверднення за режимом: 2 год. при 160°C + 2 год. при 180°C .

Приклад конкретного виконання.

Приклад 1.

Для одержання композита 0,1 г ацетилацетонату Fe^{3+} розчиняють в 100 г епоксидної смоли EPONEX 1510. До одержаного розчину додають: 12,9 г ТЕОС, 8,6 г ЕС - 1, 3,4 г водного розчину нітратної кислоти, 13,4 г ацетону. Розчин перемішують до повної гомогенізації і залишають на 24 години. Одержаний золь вакуумують протягом доби, потім додають 93,6 г ізо-МТГФА, перемішують і наносять на субстрат або виливають у форму. Тверднення проводять за наступним режимом: 2 год. при 160°C + 2 год. при 180°C .

Приклад 2.

Композит готують подібно до приклада 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
диігліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
ацетилацетонат Ni^{2+}	0,75
кремнієорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Приклад 3.

Композит готують подібно до приклада 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
диігліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
ацетилацетонат Co^{3+}	2
кремнієорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Розроблений епоксидний композит характеризується покращеними фізико-механічними властивостями відносно найближчого аналога, а саме підвищеною пластичністю: зниження на $53 - 66^\circ\text{C}$ температури склування і на 10 - 40% модуля пружності систем порівняно з прототипом сприяє зменшенню напружень, що виникають при деформації, для упередження крихкого руйнування гібридних матеріалів. Збільшення у 5 - 9 разів молекулярної маси міжвузлових сегментів порівняно

з найближчим аналогом сприяє підвищенню молекулярної рухомості ланцюгів і релаксації напружень без розриву хімічних зв'язків. При цьому зберігаються всі корисні властивості епоксидно-силоксанових композитів – висока адгезія до ме-

талевих субстратів, стійкість до атмосферних умов, води і розчинів, що провокують корозію.

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

Таблиця 1

Показник	Епоксидний композит, 0,75 мас. ч. прискорювача			Найближчий аналог, 0,75 мас. ч. прискорювача		
	Fe(асас) ₃	Co(асас) ₃	Ni(асас) ₂	Fe(асас) ₃	Co(асас) ₃	Ni(асас) ₂
Температура склування T _c , °C	70	74	69	123	135	135
Модуль пружності E, МПа	2360	3567	3501	4052	3934	3793
Молекулярна маса міжвузлового сегмента M _c , г·моль ⁻¹	2735	902	1028	301	172	208

Температуру склування T_c і модуль пружності E визначали динамічним механічним методом на приладі TA Instruments DMA Q800 в режимі вимушених синусоїдальних коливань з частотою 10 Гц на плівкових зразках розміром 60×4×0,2 мм в температурному діапазоні 20 - 250°C при швидкості нагрівання 4 К·хв⁻¹. Молекулярну масу ланцюгів між вузлами хімічних зшивок полімерної сітки M_c розраховували за величиною модулю пружності полімеру в області плато високоеластичності E_{ве}:

$$M_c = 3 \rho RT / E_{ве},$$

де ρ - густина полімеру, г·см⁻³;

R - універсальна газова стала

(8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T - значення абсолютної температури, К.

Джерела інформації:

1. Жильцова С.В., Михальчук В.М., Платонова О.О., Лугова Г.О., Григоренко Т.І. Патент України № 55151, пріор, від 05.05.2010 р. Епоксидний композит, зареєстр. 10.12.2010 р.

2. Пат. 4137275 США, МПК² C08L 63/00. Latent accelerators for curing epoxy resins / James D. B. Smith, Robert N. Kauffman - № 680633; Заявл. 27.04.1976; Опубл. 30.01.1979; НПК 260/830 TW.

3. Получение гибридных эпоксидно-кремнеземных композитов ангидридным отверждением в присутствии ацетилацетонатов металлов /А.А. Перепелица, В.М. Михальчук, А.А. Саввина, С.В. Жильцова // Вопр. химии и хим. технологии. - 2007. - № 2. - С. 149 - 153 (найближчий аналог).