



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 51962

(13) A

(51) 6 C08G59/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОТВЕРДІННЯ ЕПОКСИДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

1

2

(21) 2001117980

(22) 22 11 2001

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.

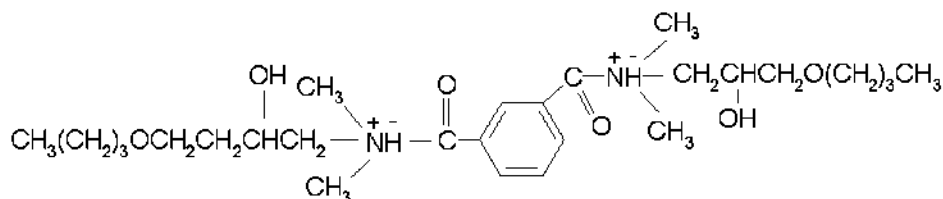
(72) Пехтерева Тетяна Михайлівна, Суйков Сергій
Юрійович, Зімцев Сергій Петрович, Капкан Леонід
Міленційович, Червинський Олександр Юрійович,
Кулік Ігор Олександрович, Кулик Тетяна
Олексівна, Кочерпін Юрій Сергійович, Смирнов
Юрій Іванович

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГ-

ЛЕХІМІЇ ІМ Л.М. ЛИТВИНЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ(57) Спосіб отвердіння епоксидної композиції шля-
хом створення механічної суміші із епоксидіанової
смоли, отверджувача, каталізатора отвердіння
класу аміноїмідів, який відрізняється тим, що
після змішування компонентів суміш обробляють
ультразвуком при кімнатній температурі з
інтенсивністю звуку 1-30 Вт/см² протягом 5-60 хви-
лин

Винахід відноситься до області органічної хімії,
конкретно до способу отвердіння епоксидних ком-
позицій з використанням каталізаторів отвердіння
класу аміноїмідів, для одержання термостійких
клеїв

Відомий спосіб [1] отвердіння епоксидних ком-
позицій з використанням каталізатора патентної
дії біс-N,N-диметил-N-(2-гідрокси-3-бутокси) аміно-
ізофталімід, формула (1)



Отримують діоксидангідридні та епоксидні композиції механічним змішуванням при кімнатній температурі епоксидіанової смоли (ЕД-20), отверджувача - ізометилтетрагідропфталевого ангідриду (ізо-МТГФА) або метафенілендіаміну (МФДА), або 3,3-дихлор-4,4-діамінодіфенілметану (діамет "Х") та каталізатора отвердіння. Отвердіння проводять при температурі 120 - 140°C.

Недоліком такого способу отвердіння є висока температура отвердіння. Недоліком клею отриманого на його основі є: а) падіння міцності при відриві (ГОСТ 14759-69) і б) падіння міцності при зсуві (ГОСТ 14760-69) із збільшенням температури. Спосіб отвердіння епоксидної композиції близький до заявляемого і тому взятий за прототип.

В основу винаходу покладено задачу удосконалення способу отвердіння епоксидної компози-

ції, одержання на її основі високотеплостійкого адгезиву з поліпшеними фізико-механічними характеристиками (збільшення міцності при рівномірному відриві та зсуві).

Технічна задача може бути вирішена шляхом механічного змішування при кімнатній температурі епоксидіанової смоли, отверджувача, каталізатора отвердіння (класу аміноїмідів) з наступною обробкою ультразвуком (УЗ), інтенсивністю звуку 1 - 30 Вт/см², протягом 5 - 60 хвилин.

Порівняно з прототипом спосіб отвердіння відрізняється тим, що отвердіння епоксидної композиції проводять при обробці УЗ як при кімнатній температурі так і при нагріванні (див. табл. 1, 2).

Обробка УЗ епоксидної композиції дозволяє знизити температуру отвердіння, поліпшити адгезивні властивості ($\sigma_{рв}$, $\tau_{зсув}$) композиції, отримати

(13) A

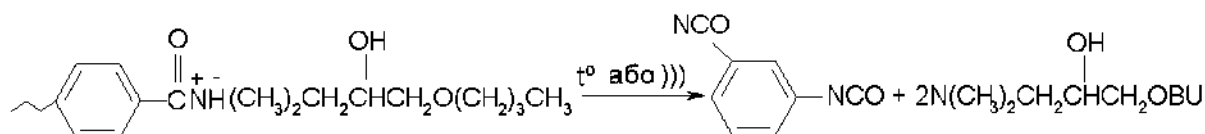
(11) 51962

(19) UA

високотеплостійкий клей (табл. 3)

Причину позитивного ефекту обробки епоксидної композиції УЗ ми вбачаємо в тому, що при дії

УЗ на композицію йде розпад каталізатора з виділенням ізоціанату та третинного аміну по реакції



Одночасно з іонним механізмом розпаду можливий радикальний розпад каталізатора по зв'язку $\text{N}^+\text{--N}^-$, що збільшує кількість поперечних хімічних зв'язків (створює сітчастий полімер), зростає кількість розкритих епоксидних груп, йде дегазація смоли внаслідок цього поліпшуються адгезивні властивості композиції

В запропонованому способі отвердіння ми використовуємо інтенсивність звуку (I) в діапазоні 1 - 30 Вт/см². По літературним даним [2] хімічні реакції в неводному середовищі, які ініційовані УЗ, починаються при I = 0,5 - 0,8 Вт/см², а при I = 0,8 - 1,6 Вт/см² швидкість перетворення пропорційна I

Тривалість озвучування вибрана на підставі даних наведених в табл. 1, 2, а також з ЯМР-експерименту Ампулу, яка містить аміноїмід та поліетилентгліколь (уловлювач ізоціанату) в співвідношенні 1:1, обробляли УЗ (частота 44 КГц (Найбільш ефективно органічні реакції проходять в неводному середовищі [3] в області частот 20 - 50 КГц), I = 1,8 Вт/см²) середовище яке передає УЗ - вода

Температура води 25 - 30° С. Час озвучення 3 години. Через 30хв від початку реакції у спектрі ЯМР-¹H спостерігається сигнал -NHCO-, який відповідає

Таблиця 1

Тривалість желатинізації епоксидангідридної композиції при обробці УЗ*, t = 25 - 30

№	Склад композиції, в ч	Тривалість желатинізації**, t, хв	Тривалість життя без обробки УЗ, діб
1	ЕД-20-1,0, изо-МТГФА-0,76, каталізатор 1-0,01	180	25
2	ЕД-20-1,0, изо-МТГФА-0,76, каталізатор 2 (біс-триметиламіноадилолімід)-0,01	240	60
3	ЕД-20-1,0, изо-МТГФА-0,76, каталізатор 3 (біс-N,N-диметил-N(2-гідроксипропіл)аміно-адилолімід)-0,01	360	27
4	Композиція 1*** (без УЗ)	1020	желатинізація не наступає
5	Композиція 1 (каталізатора не має)	900	желатинізація не наступає
6	Композиція 1	60	желатинізація не наступає
7	Композиція 1	60	далі при 120°, желатинізація через 12хв
8	Композиція 2	60	далі при 120°, желатинізація через 15хв
9	Композиція 3	60	далі при 120°, желатинізація через 17хв
10	Композиція 1****	61	-
11	Композиція 1*****	5	-

*I = 1,8 Вт/см², ν = 44 КГц

** Тривалість желатинізації визначали згідно методи [4]

*** t = 50°С

**** I = 28 Вт/см², ν = 22 КГц

***** I = 9,09 Вт/см², ν = 22 КГц, 1 плівки – 1 - 2 мм

Таблиця 2

Тривалість желатинізації епоксидної композиції з обробкою УЗ*, $t^{\circ} = 20 - 30^{\circ}\text{C}$

№	Склад композиції, в ч	Тривалість желатинізації, хв
1	ЕД-20-1,0	50
	МФДА-0,14	
	Каталізатор 1-0,01	
2	ЕД-20-1,0	85
	МФДА-0,14	
	Каталізатор 2-0,01	
3	ЕД-20-1,0	47
	МФДА-0,14	
	Каталізатор 3-0,01	
4	ЕД-20-1,0	420
	Диамет "Х" - 0,33	
	Каталізатор 1-0,01	
5	ЕД-20-1,0	500
	Диамет "Х" - 0,33	
	Каталізатор 2-0,01	
6	ЕД-20-1,0	580
	Диамет "Х" - 0,33	
	Каталізатор 3-0,01	

* $I = 1,8\text{Вт/см}^2$, $\nu = 44\text{КГц}$

Таблиця 3

Адгезивні характеристики епоксидних композицій, які були отримані на основі епоксидангідридних та епоксидних сумішей з доданням каталізатора отвердіння (1) та обробкою УЗ

№	Склад композиції, вагових частин (в ч)	Міцність при рівномірному відриві, $\sigma_{\text{рв}}$, МПа, $t^{\circ}\text{C}$			Міцність при зсуві, $\tau_{\text{зсув}}$, МПа, $t^{\circ}\text{C}$		
		20°	80°	125°	20°	80°	125°
1	ЕД-20-100,0*	51,0	39,4	37,0	21,6	19,8	20,9
	Ізо-МТГФА-76,0						
	Каталізатор (1)-1,0						
	Прототип**	43,5	32,5	8,5	20,0	28,0	11,8
2	ЕД-20-100,0*	40,0	37,5	30,0	17,3	16,0	22,5
	МФДА-14,0						
	Каталізатор (1)-1,0						
	Прототип**	38,0	34,6	21,3	15,5	4,1	25,5
3	ЕД-20-100,0*	50,8	55,0	43,4	31,1	25,5	28,4
	Диамет "Х"-33,2						
	Каталізатор (1)-1,0						
	Прототип**	52,2	52,6	34,8	29,6	26,0	21,0

*Озвучування композиції при $\nu = 44\text{КГц}$, $I = 1,8\text{Вт/см}^2$, $t = 60\text{хв}$

** Склад композиції той же самий [1]

уретановий групи продукту реакції. Інтенсивність сигналу починаючи від 60хв і далі відповідає 10 - 15% перетворення аміноміду. Для здійснення випробовування вибрана тривалість озвучення епоксидної композиції 60хв.

При збільшенні інтенсивності звуку від 2Вт/см^2 до 30Вт/см^2 тривалість озвучення зменшується до 5хв (див табл 1).

Приклади отримання епоксидних композицій

Приклад 1. Епоксидіанову смола 100,0 в ч,

отверджувач - ізо-МТГФА 76,0 в ч, каталізатор отвердіння (формула 1) 1,0 в ч, механічно змішували в плоскодонному посуді при кімнатній температурі. Потім посуд з епоксидною композицією озвучували УЗ з інтенсивністю $1,8\text{Вт/см}^2$ протягом 60хв. Склеювання зразків здійснювали відповідно [1], витримували до отвердіння при 80°C 10 год та при 120°C 15 год. Термостатування зразків здійснювали при $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 12 годин. Виміри $\sigma_{\text{рв}}$, $\tau_{\text{зсув}}$ здійснювали на машині ЗД-10/90 (Германія) по

ГОСТу 14760-80, ГОСТу 14759-85

Приклад 2 Композицію отримували відповідно прикладу 1, але з отверджувачем МФДА в кількості 14,0 в ч

Приклад 3 Композицію отримували відповідно прикладу 1, але для отвердіння брали диамет "Х" в кількості 33,0 в ч

Із табл 3 видно, що озвучення епоксидної композиції приводить до збільшення міцності при відриві для епоксидангідридних композицій в 5 разів і в 2 - 3 рази збільшується міцність при зсуві. Важливим є те, що значно збільшується теплостійкість адгезиву, а міцність практично не залежить від температури (діапазон температур 20 - 125°C)

Таким чином наведений спосіб отвердіння епоксидної композиції дозволяє значно збільшити теплостійкість та поліпшити адгезивні характеристики епоксидної композиції

Джерела інформації

1 Патент № 20042 України - МПК⁶ С 08659/18

Біс-N,N-диметил-N-(2-гідроксипропіл)аміно-ізо-фталімід, як латентний каталізатор отвердіння епоксидних композицій — Оп 25 12 97, — Бюл № 6

2 Мокрый Е Н, Старчевский В Л УЗ в процессах окисления органических соединений — Львов — Изд-во при Львов ун-те, — 1987г — 120с

3 Маргулис М А, Мальцев М А Об оценке энергетического выхода химических реакций, инициированных ультразвуковыми волнами — Журн физ хим — 1968г — Т ХІП — № 6 — С 1441 - 1446

4 Методика определения времени желатинизации композиций эпоксидная смола ЭД-22-ізоМТГФА — УкрНИИпластмасс — Донецк — 1987

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71