



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43941 (13) U

(51) МПК (2009)

C08L 63/00

C08J 3/28

C09J 5/00

B29C 61/00

B29C 61/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МОДИФІКАЦІЇ ЕПОКСИДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

1

2

(21) u200903204

(22) 03.04.2009

(24) 10.09.2009

(46) 10.09.2009, Бюл.№ 17, 2009 р.

(72) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИ-
ТУТ"

(57) Спосіб ультразвукової модифікації епоксидної композиції, що включає змішування жорсткої й еластичної компонент, додавання ангідридного твердника і твердіння отримуваної епоксидної композиції, яка у затверділому стані має температуру склування, що перевищує 50 °С, причому як жорстку компоненту використовують ароматичний складний дигліцидиловий ефір, як еластичну компоненту - блоколігомер з аліфатичної епоксидної смоли і кислого олігоєфіру при їхньому співвідно-

шенні 3:2 - 4:2 відповідно, причому суміш жорсткої та еластичної компонент до додавання ангідридного твердника піддають об'ємному впливу у низькочастотному ультразвуковому діапазоні при температурі від 60 до 80 °С при амплітуді низькочастотних коливань від 3 до 6 мкм, інтенсивності від 4 до 8 Вт/см², а обробку у середньочастотному діапазоні здійснюють при частоті від 1 до 1,6 МГц, амплітуді від 0,10 до 0,22 мкм і інтенсивності від 20 до 30 Вт/см², який **відрізняється** тим, що суміш жорсткої та еластичної компонент до додавання ангідридного твердника піддають одночасному об'ємному впливу у низькочастотному і середньочастотному ультразвуковому діапазонах при постійному статичному тиску 0,4-0,5 МПа протягом 13-16 хв., при цьому низькочастотну ультразвукову обробку здійснюють при частоті коливань від 14 до 23 кГц.

Корисна модель відноситься до області переробки високомолекулярних з'єднань, переважно сітчастих (термореактивних) полімерів, зокрема, до способів одержання епоксидних композицій (ЕК), що використовуються при формуванні трубчастих виробів із епоксидних полімерів (ЕП), що володіють ефектом пам'яті форми, і може бути використаний в різноманітних галузях техніки, зокрема, в технології з'єднання поліетиленових труб при виконанні ремонту газо-, водопроводів і інших трубопроводних систем як у стаціонарних, так і в польових умовах, а також у машинобудуванні, енергетиці, авіаційній і суднобудівній промисловості тощо.

Відомий спосіб отримання зв'язуючого для композиційних матеріалів шляхом змішування епоксидної основи з твердником із наступною ультразвуковою (УЗ) дією, що здійснюється при частоті 17-44 кГц, амплітуді 50-120 мкм, інтенсивності 15-30 Вт/см² і температурі 70-90 °С протягом 30-45 хв. [1]. При цьому як епоксидну основу використо-

вують епоксидно-діанову смолу ЕД-20, а як аміній твердни - діетилентриамін ДЕТА.

Проте цей спосіб не забезпечує достатньо високих технологічних і експлуатаційних характеристик отримуваних виробів через відсутність ефективного співвідношення параметрів обробки, а також недостатньо високого ступеня реалізації технологічних і експлуатаційних властивостей епоксидної смоли - основного компоненту, що має домінуючий вплив на властивості кінцевої затверділої композиції.

Відомий також спосіб одержання ЕК, який є елементом способу одержання виробів, що термоусаджуються, відповідно до патенту України на винахід №10299 [2]. Відповідно до цього патенту, спосіб одержання виробів, що термоусаджуються, включає підготовку вихідної заготовки шляхом заливання у відповідні форми рідкого ЕП ангідридного твердіння, нагрівання заготовки до її переходу у високоеластичний стан і деформування його у високоеластичному стані з наступним охолодженням при збереженні напруженого стану.

(13) U

(11) 43941

(19) UA

Причому як ЕП використовують ЕК з температурою склування $T_c=50-80\text{ }^\circ\text{C}$, граничною деформацією в склоподібному стані $\varepsilon_c=4-6\text{ }\%$, у високоеластичному стані $\varepsilon_{b.e.}=65-80\text{ }\%$. Крім того, композиція включає жорстку й еластичну компоненти, при цьому як жорсткий компонент використовують ароматичний складний дигліциділовий ефір, як еластичний компонент – блоколігомер з аліфатичної епоксидної смоли і кислого олігоефіру при їхньому співвідношенні 3:2 - 4:2 відповідно, а деформування заготовки здійснюють до її збільшення (деформації роздачі) на 2-20 %.

Проте спосіб [2] не забезпечує достатнього запасу міцності одержуваних виробів, що термоусаджуються, із епоксидних полімерів (ЕП) через невисокий ступінь реалізації характеристик міцності і технологічних властивостей епоксидної смоли – основної складової, що має домінуючий вплив на міцність одержуваних виробів у склоподібному стані.

Як аналог вибраний спосіб одержання ЕК як елемент відомого способу одержання муфти, що термоусаджується, із ЕК [3], який включає підготування вихідної заготовки з ЕП ангідридного твердіння, нагрівання її до переходу у високоеластичний стан і деформування у високоеластичному стані з наступним охолодженням при збереженні напруженого стану. Причому як ЕП використовують ЕК з температурою склування T_c , що перевищує $50\text{ }^\circ\text{C}$. Крім того композиція включає жорстку й еластичну компоненти, при цьому в якості жорсткої компоненти використовують ароматичний складний дигліциділовий ефір, в якості еластичної компоненти - блоколігомер з аліфатичної епоксидної смоли і кислого олігоефіру при їхньому співвідношенні 3:2 - 4:2 відповідно. У цьому способі суміш жорсткої та еластичної компонент до підготування вихідної заготовки піддають об'ємному впливу низькочастотних ультразвукових коливань при частоті від 15 до 18 кГц, амплітуді від 5 до 12 мкм, інтенсивності від 7 до 12 Вт/см², температурі від 60 до 70 °C протягом 25-30 хв.

Також використовують ЕК з температурою склування T_c від 60 до 70 °C, граничною деформацією в склоподібному стані від 3 до 5 %, граничною деформацією у високоеластичному стані ε и.о. від 48 до 60 %, і деформацією роздачі ε від 3 до 5 %, які досягаються при використанні циліндричної муфти, що термоусаджується, із внутрішнім діаметром, що перевищує 60 мм.

Проте і спосіб аналога не забезпечує достатнього запасу міцності одержуваних виробів, що термоусаджуються, із ЕП через невисокий ступінь реалізації характеристик міцності і технологічних властивостей епоксидної смоли - основної складової, що має домінуючий вплив на міцність одержуваних виробів у склоподібному стані.

Як найбільш близький аналог вибраний спосіб одержання епоксидної композиції, що включає змішування жорсткої й еластичної компонент, додавання ангідридного твердника і твердіння отримуваної епоксидної композиції, яка у затверділому стані має температуру склування, що перевищує $50\text{ }^\circ\text{C}$, причому як жорстку компоненту використовують ароматичний складний дигліциділовий ефір,

як еластичну компоненту - блоколігомер з аліфатичної епоксидної смоли і кислого олігоефіру при їхньому співвідношенні 3:2 - 4:2 відповідно, а суміш жорсткої та еластичної компонент до додавання ангідридного твердника піддають об'ємному впливу у низькочастотному ультразвуковому діапазоні при частоті коливань від 15 до 18 кГц. У цьому способі суміш жорсткої та еластичної компонент перед додаванням ангідридного твердника піддають одночасній ультразвуковій обробці у низькочастотному і середньочастотному діапазонах при температурі від 60 до 80 °C протягом 15-20 хв, причому обробку у низькочастотному діапазоні здійснюють при амплітуді від 3 до 6 мкм, інтенсивності від 4 до 8 Вт/см², а обробку у середньочастотному діапазоні здійснюють при частоті від 1 до 1,6 МГц, амплітуді від 0,10 до 0,22 мкм і інтенсивності від 20 до 30 Вт/см² [4].

Проте і спосіб найбільш близького аналога не забезпечує достатнього запасу міцності одержуваних виробів, що термоусаджуються, із ЕП через невисокий ступінь реалізації характеристик міцності і технологічних властивостей епоксидної смоли - основної складової, що має домінуючий вплив на міцність одержуваних виробів у склоподібному стані. Тому при використанні цього способу внаслідок недостатньої міцності сформованої муфти із ЕП нерідко застосовують додаткові операції бандажування (підмотування) скляною стрічкою отриманого муфто-клеювого з'єднання.

Задачею корисної моделі є підвищення технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК, що використовується для формування полімерних матеріалів, шляхом здійснення ефективних режимів УЗ-обробки складаючих компонент полімерної композиції.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі ультразвукової модифікації епоксидної композиції, що включає змішування жорсткої й еластичної компонент, додавання ангідридного твердника і твердіння отримуваної епоксидної композиції, яка у затверділому стані має температуру склування, що перевищує $50\text{ }^\circ\text{C}$, причому як жорстку компоненту використовують ароматичний складний дигліциділовий ефір, як еластичну компоненту - блоколігомер з аліфатичної епоксидної смоли і кислого олігоефіру при їхньому співвідношенні 3:2 - 4:2 відповідно, причому суміш жорсткої та еластичної компонент до додавання ангідридного твердника піддають об'ємному впливу у низькочастотному ультразвуковому діапазоні при температурі від 60 до 80 °C при амплітуді низькочастотних коливань від 3 до 6 мкм, інтенсивності від 4 до 8 Вт/см², а обробку у середньочастотному діапазоні здійснюють при частоті від 1 до 1,6 МГц, амплітуді від 0,10 до 0,22 мкм і інтенсивності від 20 до 30 Вт/см², новим є те, що, суміш жорсткої та еластичної компонент до додавання ангідридного твердника піддають одночасному об'ємному впливу у низькочастотному і середньочастотному ультразвуковому діапазонах при постійному статичному тиску 0,4-0,5 МПа протягом 13-16 хв, при цьому низькочастотну ультразвукову обробку здійснюють при частоті коливань від 14 до 23 кГц.

Перераховані ознаки способу складають сутність корисної моделі.

Наявність причинно-наслідкового зв'язку між сукупністю істотних ознак корисної моделі і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Відсутність ефективного діапазону УЗ-обробки для досліджуваної ЕК не дозволяє провести ефективне об'ємне озвучування ЕС з метою максимальної реалізації її фізико-механічних властивостей у кінцевій полімерній композиції.

Досліджували вплив варіювання параметрів УЗ-обробки і надлишкового тиску на фізико-механічні та експлуатаційні властивості ЕП (границя міцності і деформація при розриві, температура склування). Особливістю розроблених режимів УЗ-обробки ЕК у присутності надлишкового тиску є те, що смоляну частину ЕК до її твердіння піддають одночасному об'ємному впливу низькочастотних і середньочастотних УЗК при температурі 60-80 °С і постійному статичному тиску 0,4-0,5 МПа протягом 13-16 хв.

Додаткові дослідження з впливу режиму твердіння на фізико-механічні характеристики після УЗ-обробки показали, що для таких ЕК, на відміну традиційного режиму (70 °С/8 год. + 100 °С/4 год. + 120 °С/2 год), цілком прийнятним є прискорений режим твердіння, як-от 120 °С/4 год. Крім того, встановлено, що спільне проведення УЗ-обробки за надлишкового тиску дозволяє зменшити й цей час, а саме проводити твердіння за прискореним режимом 120 °С/3,5 год.

У таблиці 1 показаний вплив варіювання параметрів УЗ-обробки і надлишкового тиску на механічні та експлуатаційні властивості ЕП, отриманих за проведеними дослідженнями, у порівнянні з відомою технологією УЗ-обробки [2]. Значення цих характеристик отримано для відношення жорсткої компоненти до еластичної, що склало 3:2 (мас. ч.).

У табл. 1 прийняті такі позначення: σ_p – розривна напруга з'єднання, розрахована за величиною прикладеного зусилля і геометричних розмірів муфтового з'єднання; ϵ_p – відносне збільшення внутрішнього діаметра заготовки (роздача); T_c – температура склування.

Таблиця 1

Вплив варіювання параметрів УЗ-обробки і надлишкового тиску на механічні та експлуатаційні властивості ЕП у порівнянні з відомою технологією [2]*

№ прикладу	параметри обробки									властивості (середні значення)		
	Низькочастотна УЗ-обробка			Середньо частотна УЗ-обробка			спільні параметри низько-частотної та середньо частотної УЗ-обробки					
	F кГц	A, мкм	I, Вт/см ²	F МГц	A, км	I, Вт/см -	T °C	t, хв	P _о , МПа	σ _p МПа	ε _p %	T _c , °C
Вихідна ЕК за відомою технологією [2]												
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55	8	45
Базова ЕК без УЗ-обробки												
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59	11,5	75
Базова ЕК за проведеними дослідженнями по прикладах УЗ-обробки												
1	14	5	8	-	-	-	65	16	-	69	7,7	81
2	16	4	4	-	-	-	75	16	-	70	7,8	82
3	21	3	7	-	-	-	60	15	-	68	7,8	80
4	17	5	8	-	-	-	80	15	-	70	7,9	81
5	18	3	6	-	-	-	70	16	-	69	7,8	81
6	15	3	4	-	-	-	80	16	0,4	75	7,5	83
7	18	6	8	-	-	-	60	15	0,5	76	7,5	83
8	-	-	-	1,0	0,1	20	60	15	-	61	8,5	76
9	-	-	-	1,5	0,2	30	65	17	-	60	8,7	76
10	-	-	-	1,3	0,15	25	75	13	-	61	8,6	76
11	-	-	-	1,6	0,1	30	80	14	-	60	8,5	77
12	-	-	-	1,0	0,2	25	80	15	0,4	61	8,6	77
13	-	-	-	1,3	0,15	30	70	16	0,45	61,5	8,7	77
14	-	-	-	1,5	0,1	20	60	16	0,5	62	8,4	78
15	20	5	6	1,2	0,2	30	70	16	0,5	84	7,0	87
11	-	-	-	1,6	0,1	30	80	15	-	60	8,5	77
16	23	6	8	1,3	0,1	20	80	13	0,45	82	7,1	87
17	17	5	7	1,4	0,1	20	60	14	0,4	82	7,1	88
18	18	5	6	1,2	0,2	30	70	15	0,5	81	7,2	88

* Примітка: режим твердіння ЕК при УЗ-обробці становив 120 °С/3,5 год.

Спосіб пояснюється фіг., де показано середні значення внеску варіантів I-VII УЗ-обробки рідинних ЕК у низькочастотному на середньочастотному діапазонах за нормального та надлишкового тиску у підвищення міцнісних та експлуатаційних характеристик гранично затверділих ЕП.

На фіг. прийнято наступні позначення:

I – вихідна ЕК за відомим способом [2];

II – базова ЕК, що отримана за допомогою хімічної модифікації, без УЗ-обробки;

III – базова ЕК, оброблена низькочастотним УЗ за нормального тиску;

IV – базова ЕК, оброблена низькочастотним УЗ за надлишкового тиску;

V – базова ЕК, оброблена середньочастотним УЗ за нормального тиску;

VI – базова ЕК, оброблена середньочастотним УЗ за надлишкового тиску;

VII – базова ЕК, одночасно оброблена низькочастотним і середньочастотним УЗ за надлишкового тиску.

Експериментально було встановлено, що зміна міцності ЕП, на базі яких формуються муфти, що термоусаджуються, за проведеними дослідженнями, у залежності від часу озвучування τ носить екстремальний характер із максимумом в інтервалі значень часу озвучування $\tau=15-20$ хв при температурі T від 60 до 80 °С при надлишковому тиску 0,4-0,5 МПа (див. табл. 1).

Найбільше зміцнення ЕП дає одночасне низькочастотне й середньочастотне озвучування в присутності надлишкового тиску (варіант VII УЗ-обробки). Перше здійснюється на частоті f від 14 до 23 кГц при амплітуді озвучування A від 3 до 6 мкм і інтенсивності I від 4 до 8 Вт/см², друге – при частоті від 1 до 1,6 МГц, амплітуді від 0,1 до 0,2 мкм і інтенсивності від 20 до 30 Вт/см².

Було досліджено, що відхилення від зазначених параметрів обробки (УЗ і надлишкового тиску) призводить до зниження міцності ЕП, що можна пояснити за аналогією з УЗ-обробкою малов'язких середовищ у присутності надлишкового тиску.

Параметри режимів приготування ЕК для формування виробів визначаються експериментально для кожної комбінації інгредієнтів ЕК, що є, у свою чергу, взаємозалежними між собою. Установлено, що відхилення від цих оптимальних параметрів призводить до погіршення міцності і технологічних (еластичності) характеристик ЕП.

Так, при спільному озвучуванні на низьких (14-23 кГц) частотах і частотах, менших за нижню межу середньочастотного діапазону (800 кГц), міцність ЕП зменшується (в табл. 1 та на фіг. не показано). Це відбувається, очевидно, внаслідок зменшення резонансних розмірів кавітаційних пухирців.

При спільному озвучуванні на частоті, більшій за верхню межу середньочастотного діапазону 1,6 МГц (у даному випадку 2 МГц), також спостерігається зменшення зміцнення в порівнянні зі зміцненням ЕП при ефективних параметрах озвучування.

Встановлено, що значення інтенсивності й амплітуди коливань при озвучуванні в середньочас-

тотному діапазоні знаходяться у складній залежності від величини частоти. Так, для значень інтенсивності, що перевищують 30 Вт/см², існує велика можливість виникнення механодеструкції в ЕК. У той же час значення інтенсивності, менше за 20 Вт/см², є недостатнім для виникнення кавітаційного акустичного порога на цих частотах [5-6].

При відхиленні від зазначених меж середньочастотного озвучування на 10 % спостерігалось відповідне погіршення міцності і експлуатаційних характеристик ЕП. При подальшому відхиленні частоти це погіршення прогресувало в більшому ступені.

Для амплітуди A середньочастотного озвучування експериментально встановлювали резонансні значення при даних частотах. Встановлено, що зменшення амплітуди менше за 0,1 мкм, призводить до погіршення властивостей міцності ЕП, а збільшення амплітуди понад 0,2 мкм потребує різкого збільшення витрат енергії без істотного зміцнення ЕП.

Спосіб одержання ЕК відповідно до пропонованого способу здійснюють у вигляді послідовності таких операцій:

1. змішують жорстку й еластичну компоненти ЕК, причому як жорстку компоненту використовують ароматичний складний дигліциділовий ефір, як еластичну компоненту – блоколігомер з аліфатичної епоксидної смоли і кислого олігоефіру при їхньому співвідношенні 3:2 - 4:2 відповідно;

2. суміш жорсткої та еластичної компонент піддають одночасній ультразвуковій обробці у низькочастотному і середньочастотному діапазонах при температурі від 60 до 80 °С протягом 15-20 хв при постійному статичному тиску 0,4-0,5 МПа, причому обробку у низькочастотному діапазоні здійснюють при частоті коливань від 14 до 23 кГц, амплітуді від 3 до 6 мкм, інтенсивності від 4 до 8 Вт/см², а обробку у середньочастотному діапазоні здійснюють при частоті від 1 до 1,6 МГц, амплітуді від 0,10 до 0,22 мкм і інтенсивності від 20 до 30 Вт/см²;

3. до обробленої ультразвуком суміші додають ангідридний твердник;

4. здійснюють твердіння отримуваної ЕК, одержуючи ЕП, який у затверділому стані має температуру склування, що перевищує 50 °С.

Таким чином, фізична модифікація ЕК за рахунок застосування оптимальних режимів УЗ-обробки у різночастотних діапазонах і надлишкового тиску дозволяє вирішити технічну задачу одержання ЕК композиції для формування ЕП, що володіє високими технологічними і експлуатаційними характеристиками.

Побічним позитивним результатом УЗ-обробки ЕК є зменшення часу твердіння ЕП у 2-3 рази у порівнянні з традиційною технологією, що дозволяє оптимізувати технологічні параметри виготовлення виробів і підвищити продуктивність праці при їх формуванні.

Джерела інформації

1. Колосов А.Е., Клявлин В.В., Ванін Г.А., Хозин В.Г., Каримов А.А., Кравченко В.Л., Овчинников О.П., Шевченко Э.Е., Колосов В.Е., Шевченко

А.Г. Способ получения связующего для композиционных материалов. МПК С 08 L 63/00, С 08 J 3/28. А. с. СССР №1574612. Оpubл. 30.06.90. Б.И. №24, 1990г.

2. Білошенко ВО., Строганов В.Ф., Шелудченко В.І. Спосіб одержання виробів з термоусадкою. Патент України на винахід №10299, 1996. МПК В 29 С 61/08. Оpubлік. 25.12.1996. Бюл. №4, 2001.

3. Шелудченко В.І., Клявлін В.В. Спосіб одержання муфти, що термоусаджується, з епоксидних композицій. МПК 7 F16L47/02, B29C61/08,

C08L63/00, C08J3/28, C09J5/08. Патент України на винахід №35659. Оpubл. 16.04.01, Бюл. №3, 2001.

4. Колосов О.Є. Спосіб одержання епоксидної композиції. МПК (2006) C08L63/00. Патент України на корисну модель №24473. Оpubл. 10.07.2007, Бюл. №10.

5. Ультразвук. Маленькая энциклопедия/Под ред. Голяминой И.П. - М.: Советская энциклопедия, 1979. - 400с.

6. Гершгал Д.А., Фридман В.М. Ультразвуковая технологическая аппаратура. - М, 1976. - 316с.

