



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69787** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C08L 63/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 13330	(72) Винахідник(и): Леонова Наталя Геннадіївна (UA), Михальчук Володимир Михайлович (UA)
(22) Дата подання заявки: 14.11.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.05.2012	(73) Власник(и): ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83000, Україна (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2012, Бюл.№ 9	

(54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Епоксидний композит містить органічну складову на основі епоксидної смоли, ангідридного твердника ізометилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення ацетилацетонату металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) і дисперсний кремнієорганічний наповнювач. Як каталізатор епоксидної смоли використано комплекс трифториду Бору з бензиламіном.

UA 69787 U

Корисна модель належить до галузі епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації, сформованих золь-гель методом. Композити характеризуються підвищеною теплостійкістю, адгезійною і антикорозійною стійкістю, і можуть бути використані як захисні покриття поверхонь легких металів та сплавів на їхній основі від дії агресивних середовищ.

Відомий епоксидний композит, одержаний при використанні дигліцидилового етеру дициклогексилпропану як базового компонента органічної матриці, твердника ізометилтетрагідрофталевого ангідриду, каталізаторів тверднення - ацетилацетонатів перехідних металів, сформованого золь-гель методом з використанням тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону і водного розчину нітратної кислоти [1]. До недоліків даних композицій можна віднести те, що вони мають високий вихід золь-фракції і низькі параметри термічної стабільності.

Альтернативними каталізаторами тверднення епоксидних смол є каталізатори катіонної полімеризації, зокрема, комплекси трифториду Бору з амінами різної основності. В роботі [2] наведений склад композиційних покриттів, які складаються з 49,75-49,99 мас. % епоксидної смоли, 49,75-49,99 мас. % неорганічної складової і 0,02-0,5 мас. % детонаційного алмазу, отверджені в присутності трифториду Бору. Ці покриття мають підвищену біологічну протимікробну і протизапальну активність. Автори роботи [3] використовують як каталізатори отверднення епоксидних олігомерів трифторид Бору та протоновані кислоти низької нуклеофільності, кількість яких 0,01-20 мас. % переважніше, ніж 1-10 мас. % відносно маси смоли.

За технічною суттю найбільш близьким до епоксидного композиту, який заявляється, є епоксидно-неорганічний композит, що містить: органічну складову, до якої входять дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (100 мас. ч.), ангідридний твердник ізометилтетрагідрофталевий ангідрид (93,6 мас. ч.), ацетилацетонат металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) як прискорювач тверднення (0,1 мас. ч.), кремнієорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану (12,9 мас. ч.), гліцидоксипропілтриетоксисилану (8,6 мас. ч.), ацетону (13,4 мас. ч.) й водного розчину нітратної кислоти (3,4 мас. ч.) [4]. Цей композит характеризується низькими параметрами термічної стабільності, через що обмежується температурний інтервал його експлуатації.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення композиційного матеріалу, який містить кремнієорганічний наповнювач, сформований з тетраетоксисилану, і отверджений за механізмом катіонної полімеризації, що сприятиме підвищенню термічної стабільності композиту.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в епоксидному композиті, який містить органічну складову на основі епоксидної смоли, ангідридного твердника ізометилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення ацетилацетонату металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) і дисперсний кремнієорганічний наповнювач, згідно з корисною моделлю, як каталізатор полімеризації епоксидної смоли використано комплекс трифториду Бору з бензиламіном при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер	
дициклогексилпропану	100
каталізатор катіонної полімеризації:	
комплекс трифториду	
Бору з бензиламіном	5
кремнієорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	1,88-11,51
ацетон	1,5-5,76
водний розчин нітратної	
кислоти	0,3-1,9.

Як базовий компонент для полімерної матриці вибрано низькомолекулярну епоксидну смолу дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX™ RESIN 1510 - гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20), як у найближчому аналозі. Каталізатором катіонної полімеризації був комплекс трифториду Бору з бензиламіном (УП 605/Зр), (ТУ 6-10-19-57-83).

В органічну матрицю вводили дисперсний кремнієорганічний наповнювач, одержаний in situ за золь-гель технологією змішуванням тетраетоксисилану (ТЕОС) з ацетоном і водним розчином нітратної кислоти. Кількість ТЕОС взято такою, щоб забезпечити вміст утвореного дисперсного наповнювача (у перерахунку на SiO_2) 0,5-3 % відносно маси епоксидної смоли.

Композит формують за наступною технологією:

Дозування і змішування ТЕОС, ацетону й водного розчину нітратної кислоти для формування золю кремнієорганічного наповнювача, введення епоксидної смоли, ретельне перемішування до повної гомогенізації системи. Через 24 години вакуумування одержаної суміші проводили протягом доби. Введення в системи каталізатора катіонної полімеризації, формування композитів між скляними поверхнями і тверднення при температурному режимі: 100, 120, 140, 160 °С по 2 години.

Приклад конкретного виконання.

Приклад 1.

Для одержання композита змішують 1,88 г ТЕОС, 1,5 г ацетону і 0,3 г водного розчину нітратної кислоти, додають 100 г епоксидної смоли EPONEX 1510. Розчин перемішують до повної гомогенізації і залишають на 24 години. Одержаний золь в середовищі епоксидної смоли вакуумують протягом доби, потім додають 5 г каталізатора катіонної полімеризації - комплекс трифториду Бору з бензиламіном, ретельно перемішують і формують композити між скляними поверхнями. Тверднення проводять за наступним режимом: 100, 120, 140, 160 °С по 2 години.

Приклад 2.

Композит з вмістом наповнювача 1,5 мас. % відносно маси органічної складової готують подібно до прикладу 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:

дигліцидиловий етер	
дициклогексилпропану	100
каталізатор катіонної полімеризації:	
комплекс трифториду Бору з бензиламіном	5
кремнієорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	5,69
ацетон	4,63
водний розчин нітратної кислоти	0,9.

Приклад 3.

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

органічна складова:

дигліцидиловий етер	
дициклогексилпропану	100
каталізатор катіонної полімеризації:	
комплекс трифториду Бору з бензиламіном (УП 605/3р)	5
кремнієорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	11,51
ацетон	5,76
водний розчин нітратної кислоти	1,9.

Вміст органічної складової такий, як у найближчому аналозі. Використання 5 мас. % каталізатору катіонної полімеризації - комплексу трифториду Бору з бензиламіном дозволяє отримати гранично отверджений полімер. Введення невеликої кількості кремнієорганічного наповнювача (0,5-3 мас. %) приводить до армування епоксидної матриці дисперсними частинками SiO₂, що сприяє покращенню фізико-механічних властивостей композита. З підвищенням концентрації SiO₂ ці характеристики погіршуються.

Розроблений композиційний матеріал характеризується зниженням виходу золь-фракції в 2-5 разів відносно найближчого аналога. Це вказує на зменшення кількості топологічних дефектів у структурі епоксидної складової композитів. Отримані полімери мають підвищені параметри термостабільності: температура 5 % втрати маси збільшується на 30-50 °С, а 10 % - на 20-40 °С, що сприяє розширенню температурного інтервалу їхньої експлуатації. Крім того, композиційні матеріали мають високу адгезію до алюмінієвих сплавів завдяки утворенню ковалентних зв'язків Si-O-Al, антикорозійну стійкість і стійкість до дії агресивних середовищ (концентрованих кислот і солей).

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

Таблиця

Показник	Епоксидний композит			Найближчий аналог		
	0,5 % SiO ₂	1,5 % SiO ₂	3 % SiO ₂	Fe(acac) ₃ 3 % SiO ₂	Co(acac) ₃ 3 % SiO ₂	Ni(acac) ₂ 3 % SiO ₂
Вихід золь-фракції W _{sol} %	2,6	4,5	6,3	12	14	13
Температура 5 %-вої втрати маси T _{5t} , °C	250	250	250	200	210	220
Температура 10 %-вої втрати маси T ₁₀ , °C	270	280	275	235	240	250

Вихід золь-фракції полімерів визначали за зміною маси плівкових зразків після екстракції низькомолекулярних сполук органічним розчинником (карбінолом) при температурі 50 °C протягом 3 діб із багатократною заміною екстрагента. Дериватографічні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erdey в динамічному режимі в діапазоні температур 20-1000 °C в алундових тиглях без кришки в середовищі повітря. Швидкість нагрівання 10 °C·хв⁻¹. Як зразок порівняння використовували оксид алюмінію.

Джерела інформації:

1. Термоокисна деструкція епоксидно-силоксанових композитів, одержаних ангідридним твердінням в присутності ацетилацетонатів металів / Г.О. Лугова, В.М. Михальчук, Д.В. Гуртовий, В.О. Білошенко // Вопр. химии и хим. технологии. - 2010. - № 4. - С. 88-93.

2. Шилова О.А., Хамова Т.В., Михальчук В.М., Власов Д.Ю., Долматов В.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Маругин А.М. Патент РФ № 2382059, приор, от 21.08.2008. Композиция для получения биологически стойкого покрытия, за-рег. 20.02.2010.

3. Пат. 4668758. Int. Cl.⁴ C08G 59/68. Cure rate control in epoxy resin compositions/Larry S. Corley-N 782750; Заявл. 30.09.1985; Оpubл. 26.05.1987.

4. Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовий Д.В. Епоксидний композит. Патент України № 65649 від 12.12.2011 (найближчий аналог).

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Епоксидний композит, що містить органічну складову на основі епоксидної смоли, ангідридного твердника ізометилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення ацетилацетонату металу (Fe³⁺, Co³⁺ або Ni²⁺) і дисперсний кремнієорганічний наповнювач, який **відрізняється** тим, що як каталізатор епоксидної смоли використано комплекс трифториду Бору з бензиламіном при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:

дигліцидиловий етер

дициклогексилолпропану 100

каталізатор катіонної полімеризації:

комплекс трифториду Бору з

бензиламіном 5

кремнієорганічний наповнювач:

тетраетоксисилан 1,88-11,51

ацетон 1,5-5,76

водний розчин нітратної

кислоти 0,3-1,9.

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601