



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **75534** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C08L 63/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 04275	(72) Винахідник(и): Лугова Ганна Олександрівна (UA), Михальчук Володимир Михайлович (UA)
(22) Дата подання заявки: 06.04.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.12.2012	(73) Власник(и): ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83001 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2012, Бюл.№ 23	

(54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Епоксидний композит містить органічну складову на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану, ізометилтетрагідрофталевого ангідриду й прискорювача тверднення та дисперсний кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону й водного розчину нітратної кислоти. Як прискорювач тверднення використовують трисацетилацетонат хрому.

UA 75534 U

Корисна модель належить до галузі епоксидних композитів ангідридного тверднення, що містять кремнійорганічний наповнювач, сформований золь-гель методом. Композит може бути використано як покриття для захисту металевих поверхонь від корозії в середовищі повітря при підвищених температурах.

Відомий епоксидний композит, одержаний при використанні дигліцидилового етеру бісфенолу А як базового компонента органічної матриці, твердника метилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення 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]. Недоліками даної композиції є тривалий час тверднення, а також втрата гомогенності - в процесі формування утворюється непрозорий композит.

Відомий епоксидний композит, одержаний при використанні дигліцидилового етеру дициклогексилпропану як базового компонента органічної матриці, твердника ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення 2,4,6-трис-(N, N-диметиламінометил)фенолу і дисперсного наповнювача, сформованого золь-гель методом з використанням тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону і водного розчину нітратної кислоти [2]. До недоліків композиції можна віднести те, що прискорювач тверднення аміної природи може викликати агрегацію полісилоксанових частинок під час формування золю. Тому його додають на останній стадії приготування композиту, що ускладнює технологічний процес. При цьому необхідним є швидкий і ретельний 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 ангідридного тверднення епоксидних олігомерів є ацетилацетонати металів. В роботі [3] описана композиція, яка складається зі 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 тверднення.

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 ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду (93,6 мас. ч.), ацетилацетонат металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) як прискорювач тверднення (0,1-2 мас. ч.), кремнійорганічний 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].

В основу корисної моделі поставлено задачу створення епоксидного композиту, в якому використано трисацетилацетонат хрому, що дозволить підвищити стійкість матеріалу до термічної і термоокисної деструкції в середовищі повітря, оскільки, на відміну від інших ацетилацетонатів, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ не впливає на швидкість реакції розпаду гідропероксидів [5], які є основною причиною розгалуження ланцюгової реакції окиснення органічних сполук.

Поставлена задача вирішується тим, що в епоксидному композиті, який містить органічну складову на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану, ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду й прискорювача тверднення та дисперсний кремнійорганічний наповнювач, згідно корисної моделі, як прискорювача тверднення використовують трисацетилацетонат хрому при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду	93,6
трисацетилацетонат хрому	0,1-2
кремнійорганічний 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 дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX™ RESIN 1510 - гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20). Для зшивання епоксидної смоли використовували твердник ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду (ізо-МТГФА, EPIKURE3601, HEXION), кількість якого відповідає стехіометричному співвідношенню епоксидна смола - твердник, що є оптимальним

для одержання максимально зшитого полімеру. Відхилення від стехіометрії веде до збільшення виходу золь-фракції композитів. Ацетилацетонат Cr^{3+} використано як прискорювач тверднення у кількості 0,1-2 мас. ч. Нижня границя - це мінімальна кількість прискорювача, необхідна для ефективного каталізу реакції тверднення, верхня обумовлена обмеженою розчинністю ацетилацетонату в системі.

В органічну матрицю вводили дисперсний кремнійорганічний 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 наповнювача і мольні співвідношення прекурсорів такі самі, як у прототипі.

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 золю кремнійорганічного 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 Cr^{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 прикладу 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
трисацетилацетонат хрому	0,75
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Приклад 3

Композит готують подібно до прикладу 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
трисацетилацетонат хрому	2
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Розроблений епоксидний композит характеризується підвищеною стійкістю до деструкції в середовищі повітря відносно прототипу, а саме: значення температурних показників термостабільності на $10\text{-}35^\circ\text{C}$ перевищують аналогічні величини контрольних прикладів прототипу. Ефективна енергія активації деструкції епоксидного композиту, що заявляється, більша за відповідні значення зразків прототипу на $45\text{-}70 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

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

Таблиця

Показник	Епоксидний композит, 0,75 мас. ч. прискорювача	0,75	Прототип, мас. ч. прискорювача	
	Cr(acac) ₃	Fe(acac) ₃	Co(acac) ₃	Ni(acac) ₂
T ₅ , °C	230	200	210	220
T ₁₀ , °C	265	235	240	250
T _{max} , °C	330	295	305	315
T _к , °C	350	320	320	340
E, кДж·моль ⁻¹	250	190	205	180

Температуру 5 %-вої втрати маси T₅, температуру 10 %-вої втрати маси T₁₀, температуру максимальної швидкості втрати маси T_{max} та температуру кінця деструкції T_к визначали методом дериватографії на приладі Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erdey при нагріванні зі швидкістю 10 °C·хв⁻¹ в інтервалі температур 20-900 °C в алундових тиглях без кришки в атмосфері повітря. Зразок порівняння - оксид алюмінію. Маса полімерних зразків 200 мг. Ефективну енергію активації деструкції визначали також за даними дериватографії при трьох швидкостях нагрівання: 5, 10 та 20 °C·хв⁻¹, використовуючи метод Кіссінджера [6].

Джерела інформації, які використані при складанні заявки:

1. Araki, W. 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, N 4. - P. 2421-2427.

2. Пат. 55151 Україна, МПК⁷ C08L 63/00. Епоксидний композит / Жильцова С.В., Михальчук В.М., Платонова О.О. [та ін.]; заявник і патентовласник Донецький національний університет. - № u201005495; заявл. 05.05.10; опубл. 10.12.10, Бюл. № 23.-3 с.

3. Пат. 4137275 США, МПК² C08L 63/00. Latent accelerators for curing epoxy resins / Smith J.D.B., Kauffman R.N.; заявник і патентовласник Westinghouse Electric Corp. - № 680633; заявл. 27.04.76; опубл. 30.01.79.-10 с.; іл.

4. Пат. 65649 Україна, МПК⁷ C08L 63/00. Епоксидний композит / Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовий Д.В.; заявник і патентовласник Донецький національний університет. - № u201106480; заявл. 23.05.11; опубл. 12.12.11, Бюл. № 23.-3 с. (прототип).

5. Катализованоое ацетилацетонатами VO²⁺, MoO₂²⁺ и Cr³⁺ окисление 1-ацетоксициклогексена / Ю.И. Гудименко, В.Е. Агабеков, Л.В. Шибеева, Н.И. Мицкевич // Журнал прикладной химии.-1987. - Т. 60, № 5. - С. 1078-1082.

6. Kissinger, H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem.-1957. - Vol. 29. - P. 1702.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Епоксидний композит, який містить органічну складову на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану, ізометилтетрагідрофталевого ангідриду й прискорювача тверднення та дисперсний кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону й водного розчину нітратної кислоти, який **відрізняється** тим, що як прискорювач тверднення використовують трисацетилацетонат хрому при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	100
ізометилтетрагідрофталевого ангідриду	93,6
трисацетилацетонат хрому	0,1-2
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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