



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **71649** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C08L 63/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 14707	(72) Винахідник(и): Лугова Ганна Олександрівна (UA), Михальчук Володимир Михайлович (UA)
(22) Дата подання заявки: 12.12.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2012	(73) Власник(и): ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83055, Україна (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2012, Бюл.№ 14	

(54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Епоксидний композит містить органічну складову на основі триепоксиду 1,1-диметил-3-циклогексену, ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду й прискорювача тверднення та дисперсний кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону й водного розчину нітратної кислоти. Як прискорювач тверднення використано трисацетилацетонат хрому.

UA 71649 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 епоксидно-неорганічний композит, що містить органічну складову, до якої входять циклоаліфатична епоксидна смола (100 мас. ч.), ангідридний твердник (140 мас. ч.) і прискорювач тверднення 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенол (0,7 мас. ч.), та кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану (5,6-62 мас. ч.), гліцидоксипропілтриетоксисилану (3,8-41 мас. ч.), ацетону (5-56 мас. ч.) й водного розчину нітратної кислоти (1,3-15 мас. ч.) [2]. До недоліків композиції можна віднести те, що прискорювач тверднення аміної природи може викликати агрегацію полісилоксанових частинок під час формування золь. 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 триепоксид 1,1-диметил-3-циклогексену (100 мас. ч.), ангідридний твердник ізометилтетрагідрофталевий ангідрид (144 мас. ч.), ацетилацетонат металу (Fe^{3+} , Co^{3+} або Ni^{2+}) як прискорювач тверднення (0,1 мас. ч.), кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану (16 мас. ч.), гліцидоксипропілтриетоксисилану (10,7 мас. ч.), ацетону (16,6 мас. ч.) й водного розчину нітратної кислоти (4,2 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 за рахунок того, що в епоксидному композиті, який містить органічну складову на основі триепоксиду 1,1-диметил-3-циклогексену, ізометилтетрагідрофталевого ангідриду і прискорювача тверднення та дисперсний кремнійорганічний наповнювач, згідно корисної моделі, як прискорювач тверднення використано трисацетилацетонат хрому при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:	
триепоксид 1,1-диметил-3-циклогексену	100
ізометилтетрагідрофталевий ангідрид	144
трисацетилацетонат хрому	0,1-2
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	16
гліцидоксипропілтриетоксисилан	10,7
ацетон	16,6
водний розчин нітратної кислоти	4,2.

Як базовий компонент для полімерної матриці вибрано триепоксид 1,1-диметил-3-циклогексену (УП-650Т, ТУ 6-05-241-130-81). Для зшивання епоксидної смоли використовували твердник ізометилтетрагідрофталевий ангідрид (ізо-МТГФА, ЕРІКURE3601, 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. Ацетилацетонати Cr^{3+} використано як прискорювачі тверднення у кількості 0,1-2 мас. ч. Нижня границя - це мінімальна кількість прискорювача, необхідна для ефективного каталізу реакції тверднення, верхня обумовлена обмеженою розчинністю ацетилацетонатів в системі.

5 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 кремнійорганічного наповнювача і мольні співвідношення прекурсорів такі самі, як у прототипі.

Композит формують за наступною технологією:

15 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: 4 год. при 160 °С + 6 год. при 180 °С.

Приклад конкретного виконання.

20 Приклад 1

Для одержання композита 0,1 г ацетилацетонату Cr^{3+} розчиняють в 100 г епоксидної смоли УП-650Т. До розчину додають: 16 г ТЕОС, 10,7 г ЕС-1, 4,2 г водного розчину нітратної кислоти, 16,6 г ацетону. Розчин перемішують до повної гомогенізації і залишають на 24 години. Одержаний золь вакуумують протягом доби, потім додають 144 г ізо-МТГФА, перемішують і

25 наносять на субстрат або виливають у форму. Тверднення проводять за наступним режимом: 4 год. при 160 °С + 6 год. при 180 °С.

Приклад 2

Композит готують подібно до приклада 1 при наступному співвідношенні компонентів: органічна складова:

триепоксид	1,1-диметил-3-	
циклогексену		100
ізометилтетрагідрофталевий		
ангідрид		144
триацетилацетонат хрому		0,75
кремнійорганічний наповнювач:		
тетраетоксисилан		16
гліцидоксипропілтриетоксисилан		10,7
ацетон		16,6
водний розчин нітратної кислоти		4,2.

30 Приклад 3

Композит готують подібно до приклада 1 при наступному співвідношенні компонентів: органічна складова:

триепоксид	1,1-диметил-3-	
циклогексену		100
ізометилтетрагідрофталевий		
ангідрид		144
триацетилацетонат хрому		2
кремнійорганічний наповнювач:		
тетраетоксисилан		16
гліцидоксипропілтриетоксисилан		10,7
ацетон		16,6
водний розчин нітратної кислоти		4,2.

35 Розроблений епоксидний композит характеризується підвищеною стійкістю до термодеструкції в середовищі повітря відносно прототипу, а саме: значення температурних показників термостабільності (температур 5 %-вої, 10 %-вої втрати маси, температури максимальної швидкості втрати маси та температури кінця деструкції) на 10-50 °С перевищують аналогічні величини контрольних прикладів прототипу. Ефективна енергія активації деструкції епоксидного композиту, що заявляється, більша за відповідні значення зразків прототипу на 150-250 кДж·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	Прототип, 0,75 мас. ч. прискорювача		
	Cr(acac) ₃	Fe(acac) ₃	Co(acac) ₃	Ni(acac) ₂
T ₅ , °C	260	210	230	230
T ₁₀ , °C	280	235	265	260
T _{max} , °C	335	315	325	310
T _k , °C	360	325	350	345
E, кДж·моль ⁻¹	450	300	290	200

- 5 Температуру 5 %-вої втрати маси склування T₅, температуру 10 %-вої втрати маси T₁₀, температуру максимальної швидкості втрати маси T_{max} та температуру кінця деструкції T_k 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:

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. Динамические механические и адгезионные свойства эпоксидно-полисилоксановых нанокомпозитов, полученных золь-гель методом / С. В. Жильцова, Н. В. Бабкина, В. М. Михальчук [и др.] // Полімерний журнал. - 2010. - № 1. - С. 11-16.
3. Пат. 4137275 США, МПК² C 08 L 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. 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 (прототип).
5. Катализовано ацетилацетонатами VO₂²⁺, 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 триепоксиду 1,1-диметил-3-циклогексену, 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 використано трисацетилацетонат хрому при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:

триепоксид 1,1-диметил-3-циклогексену	100
ізометилтетрагідрофталевий ангідрид	144
трисацетилацетонат хрому	0,1-2
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	16
гліцидоксипропілтриетоксисилан	10,7
ацетон	16,6
водний розчин нітратної кислоти	4,2.

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