



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92235** (13) **U**  
(51) МПК (2014.01)  
**C08L 63/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2014 01511</b>	(72) Винахідник(и): <b>Лугова Ганна Олександрівна (UA), Лига Ріта Іванівна (UA), Михальчук Володимир Михайлович (UA), Жильцова Світлана Віталіївна (UA), Леонова Наталя Геннадіївна (UA), Малік Микола Миколайович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>17.02.2014</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>11.08.2014</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.08.2014, Бюл.№ 15</b>	(73) Власник(и): <b>ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83001 (UA)</b>

## (54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

### (57) Реферат:

Епоксидний композит містить органічну складову на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану, ізометилтетрагідрофталевого ангідриду й прискорювача тверднення триацетилацетонату хрому та дисперсний кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону й водного розчину нітратної кислоти. В органічну складову композиту додатково введено дигліцидиловий етер дифенілолпропану.

**U**  
**92235**  
**UA**



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.

Ефективними прискорювачами ангідридного тверднення епоксидних олігомерів є ацетилацетонати металів. В роботі [1] описано епоксидну композицію, яка складається зі 100 мас.ч. епоксидної смоли, 25-200 мас.ч. ангідридного отверджувача і містить від 0,002 до 1 мас.ч. ацетилацетонату металу, що діє як латентний прискорювач тверднення.

Відомий епоксидно-неорганічний композит, що містить: органічну складову, до якої входять триепоксид 1,1-диметил-3-циклогексену (100 мас.ч.), ангідридний отверджувач ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (144 мас.ч.), ацетилацетонат металу ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  або  $\text{Ni}^{2+}$ ) 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.) [2]. Цей композит характеризується високою крихкістю, через що відбувається погіршення його експлуатаційних властивостей.

Зменшити густину зшивання епоксидної матриці та знизити крихкість кінцевого матеріалу можливо при використанні епоксидної смоли з двома гліцидиловими групами. Цю задачу вирішено в епоксидному композиті, який містить органічну складову на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану, ангідридного отверджувача ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду, прискорювача тверднення ацетилацетонату металу ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  або  $\text{Ni}^{2+}$ ) і дисперсний кремнійорганічний наповнювач [3].

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 отверджувач ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (93,6 мас.ч.), ацетилацетонат хрому ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 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]. Використання трисацетилацетонату хрому дозволяє одержувати матеріал, стійкий 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. Але використовуваний як основа епоксидної матриці композит дигліцидиловий етер дициклогексилпропану не відрізняється дешевизною. Вартість 1 кг такої епоксидної смоли становить не менше 132 гривень.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення епоксидного композиту, який був би дешевим і мав би високі експлуатаційні показники.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в органічну складову епоксидного композиту, який містить дигліцидиловий етер дициклогексилпропану, ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид, прискорювач тверднення трисацетилацетонат хрому та дисперсний кремнійорганічний наповнювач, згідно з корисною моделлю, додатково введено дигліцидиловий етер дифенілолпропану, при наступному співвідношенні компонентів, мас.ч.:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	25-75
дигліцидиловий етер дифенілолпропану	75-25
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
ацетилацетонат $\text{Cr}^{3+}$	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 вибрано суміш низькомолекулярних епоксидних смол: дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510) та дигліцидиловий етер дифенілолпропану (епоксидно-діанова смола ЕД 20). Для зшивання епоксидних смол використовували твердник ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (ізо-МТГФА, EPIKURE 3601, HEXION), кількість якого відповідає стехіометричному співвідношенню епоксидна смола - отверджувач, що є оптимальним для одержання максимально зшитого полімеру. Відхилення від стехіометрії веде до збільшення виходу золь-фракції композитів.

Ацетилацетонат  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{SiO}_2$ ) 3 % відносно загальної маси епоксидної смоли й ангідриду. Вміст наповнювача і мольні співвідношення етоксисиланів такі самі, як у найближчому аналізі.

Композит формують за наступною технологією:

дозування компонентів, розчинення ацетилацетонату металу в суміші епоксидних смол, 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 °С+2 год. при 180 °С.

Приклад конкретного виконання.

Приклад 1.

Для одержання композита 0,75 г ацетилацетонату  $\text{Cr}^{3+}$  розчиняють в 100 г суміші епоксидних смол при масовому співвідношенні EPONEX 1510: ЕД 20=75: 25. При розчиненні ацетилацетонату в смолах використовують певну кількість ацетону, який потім видаляють при вакуумуванні розчину протягом доби. 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 °С+2 год. при 180 °С.

Приклад 2.

Композит готують подібно до прикладу 1 при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	50
дигліцидиловий етер дифенілолпропану	50
ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
ацетилацетонат $\text{Cr}^{3+}$	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	25
дигліцидиловий етер дифенілолпропану	75
ізометилтетрагідрофталевий ангідрид	93,6
ацетилацетонат $\text{Cr}^{3+}$	2
кремнійорганічний наповнювач:	
тетраетоксисилан	12,9
гліцидоксипропілтриетоксисилан	8,6
ацетон	13,4
водний розчин нітратної кислоти	3,4.

Розроблений епоксидний композит характеризується стійкістю до дії агресивних середовищ на рівні прототипу, а саме: значення зміни маси пліткових зразків після експозиції у сольовому, кислотному та лужному розчинах протягом 4 діб не перевищують зміну маси контрольного

прикладу найближчого аналога. Крім цього використання сумішей EPONEX 1510 та ЕД 20 дозволяє досягти рівня адгезії найближчого аналога до поверхні алюмінієвого сплаву Д16, завдяки чому покриття на основі епоксидного композиту, що заявляється, за своїми електрохімічними характеристиками не поступається найближчому аналогу.

- 5 В таблицях 1 і 2 наведено приклади конкретного використання композиту: запропонована корисна модель, контрольні приклади найближчого аналога, а також їх порівняльні властивості.

Таблиця 1

Склад суміші EPONEX 1510: ЕД 20, мас.ч.	Зміна маси плівкових зразків після експозиції у 10 %- вому розчині, $\Delta M$ , %		
	HNO <sub>3</sub>	KCl	NaOH
100:0 (найб.аналог)	1,0	1,2	-1,1
7 5 : 2 5	0,5	1,0	-0,2
50:50	1,1	1,4	-1,1
2 5 : 7 5	0,7	1,0	-0,1

Таблиця 2

Склад суміші EPONEX 1510: ЕД 20, мас.ч.	$E_{\text{corr}}$ , мВ	$E_{\text{pit}}$ , мВ	$R_{\text{corr}}$ , $\text{кОм} \cdot \text{см}^2$	$I_{\text{corr}}$ , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	$\eta$ , %
100:0 (найб.аналог)	-661	-296	19,9	$1,26 \cdot 10^{-6}$	98,7
7 5 : 2 5	-632	-319	9,95	$2,51 \cdot 10^{-6}$	97,5
50: 50	-450	-345	5,22	$4,79 \cdot 10^{-6}$	95,2
25: 75	-602	-322	3,70	$6,76 \cdot 10^{-6}$	93,4

- 10 Потенціал корозії ( $E_{\text{corr}}$ ), потенціал пітінгової (точкової) корозії ( $E_{\text{pit}}$ ) та густину струму корозії ( $I_{\text{corr}}$ ) визначали при проведенні електрохімічних досліджень з використанням потенціостату ПИ-50-1, програматору ПР-8 і триелектродної комірки, оздобленої платиновим електродом та хлоросрібним електродом порівняння. Вимірювання були проведені у 3 %-вому водному розчині хлориду натрію при кімнатній температурі, а поляризаційні криві реєстрували з постійною швидкістю розгортки  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Значення антикорозійного опору ( $R_{\text{corr}}$ , мВ) та ефективності антикорозійного захисту ( $\eta$ , %) алюмінієвого сплаву Д16 покриттям на основі епоксидного композиту, що заявляється, є розрахованими за методикою [6].

- 15 Таким чином, поставлену задачу вирішено заміною певної кількості більш коштовного епоксидного олігомеру на таку саму кількість дешевшого (у 2 рази) диіліцидилового етеру дициклогексилпропану.

Джерела інформації:

1. Пат. 4137275 США, МПК<sup>2</sup> C08L 63/00. Latent accelerators for curing epoxy resins / James D. B. Smith, Robert N. Kauffman - № 680633; заявл. 27.04.1976; опубл. 30.01.1979; НПК 260/830 TW.
2. Получение гибридных эпокси-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.
3. Пат. 65649 Україна, МПК 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.
4. Пат. 75534 Україна, МПК C08L 63/00. Епоксидний композит / Лугова Г.О., Михальчук В.М.; заявник і патентовласник Донецький національний університет. - № u201204275; заявл. 06.04.2012; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 23. - 3 с. (найближчий аналог).
5. Катализованный ацетилацетонатами  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  окисление 1-ацетоксициклогексена / Ю.И. Гудименко, В.Е. Агабеков, Л.В. Шибеева, Н.И. Мицкевич // Ж. прикл. химии. - 1987. - Т. 60, № 5. - С. 1078-1082.
6. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acidcured hybrid organic-inorganic thin films on 2024-T3 aluminum alloy / T.L. Metroke, O. Kachurina, Ed. T. Knobbe // Progr. org. coat. - 2002. - Vol. 44. - P. 185-199.

#### 40 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Епоксидний композит, який містить органічну складову на основі диіліцидилового етеру дициклогексилпропану, ізометилтетрагідрофталевого ангідриду й прискорювача тверднення

триацетилацетонату хрому та дисперсний кремнійорганічний наповнювач на основі суміші тетраетоксисилану, гліцидоксипропілтриетоксисилану, ацетону й водного розчину нітратної кислоти, який **відрізняється** тим, що в органічну складову композиту додатково введено дигліцидиловий етер дифенілолпропану, при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

органічна складова:

дигліцидиловий етер 25-75

дициклогексилпропану

дигліцидиловий етер 75-25

дифенілолпропану

ізометилтетрагідрофталевий ангідрид 93,6

ацетилацетонат  $\text{Cr}^{3+}$  0,1-2

кремнійорганічний наповнювач:

тетраетоксисилан 12,9

гліцидоксипропілтриетоксисилан 8,6

ацетон 13,4

водний розчин нітратної кислоти 3,4.

5

---

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