



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112053** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C08J 3/00
C08L 67/00
C08L 67/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: u 2016 09682 | (72) Винахідник(и): Половинкін Андрій Володимирович (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 19.09.2016 | (73) Власник(и): Половинкін Андрій Володимирович, просп. Шевченка, буд. 5, кв. 148, м. Вишгород, Київська обл., 07300 (UA) |
| (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2016 | (74) Представник: Низова Інна Олександрівна, реєстр. №373 |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2016, Бюл.№ 22 | |

(54) ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ВИСОКОРЕАКТИВНОЇ ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛИ

(57) Реферат:

Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли містить термореактивну поліефірну смолу, пластифікатор, прискорювач отвердження, отверджувач у наступному співвідношенні, мас. ч.:

| | |
|---------------------------------|-------|
| термореактивна поліефірна смола | 100 |
| пластифікатор | 0,05 |
| прискорювач отвердження | 0,001 |
| отверджувач | 0,02. |

UA 112053 U

Корисна модель належить до полімерних композиційних матеріалів на основі поліефірних смол і може бути застосована для виробництва високоміцних полімерних виробів, наприклад будівельної композитної арматури.

З сучасного рівня техніки відома полімерна композиція з одновісно орієнтованої епоксидної смоли з підвищеною жорсткістю до старіння (патент CN 10370962 A, опубліковано 26.11.2013 р.), яка включає епоксидну смолу, амінний отверджувач, пластифікатор, фенольний антиоксидант, амінний світловий стабілізатор у наступному співвідношенні, мас. ч.:

| | |
|--------------------------------|--------|
| епоксидна смола | 100 |
| амінний отверджувач | 20-60 |
| пластифікатор | 20-40 |
| фенольний антиоксидант | 0,2-3 |
| амінний світловий стабілізатор | 0,1-2. |

Недоліком даного аналога є те, що епоксидна смола, яка є основою композиції, має високу токсичність, низьку стійкість до кислотного та лужного середовища, високу в'язкість, високу температуру полімеризації (200-240 °C), і при цьому має велику вартість, що робить виробництво композицій на основі епоксидної смоли небезпечним для здоров'я та довкілля, занадто дорогим та потребує складного обладнання і великих витрат електроенергії.

Окрім того недоліком аналога є те, що необхідним етапом у виробництві високоміцних виробів з композиції на основі епоксидної смоли є процес охолодження виробу у ванні з проточною холодною водою. Під час вказаного процесу відбувається термічний удар, який призводить до зниження корисних характеристик композиції на основі епоксидної смоли, внаслідок чого готовий виріб є крихким та руйнується під впливом незначних механічних чинників за короткий період часу. До того ж вироби з композиції на основі епоксидної смоли мають невелику стійкість до дії ультрафіолетового випромінювання та швидко руйнуються під його впливом.

Разом з тим, недоліком аналога є те, що під час створення композиції на основі епоксидної смоли використовують велику кількість отверджувача відносно загальної маси епоксидної смоли, яка входить до складу композиції, що призводить до надмірного здороження композиції.

Відома композиція, що включає ненасичену поліефірну смолу, здатну до радикальної співполімеризації, додатковий високомолекулярний полімер для забезпечення низької усадки та зв'язуючий агент, причому зв'язуючий агент складається з приєднаного співполімеру, який включає мономери стиролу, та приєднаного співполімеру, який складається з поліоксіалкіленового ефіру або полікарбонатів (патент JP 4457507 B2, опубліковано 28.04.2010 р.).

Недоліком даного аналога є те, що на всіх стадіях виробництва вказаної вище композиції використовують велику кількість стиролу, який є дуже небезпечною сполукою. Стирол - отрута загальнотоксичної дії, яка має подразнюючий, мутагенний та канцерогенний ефект і має дуже неприємний запах (порог відчуття запаху - 0,07 мг/м³). При хронічній інтоксикації у осіб, що перебувають у контакт з стиролом, вражені центральна і периферична нервова система, система кровотворення, травний тракт, порушується азотисто-білковий, холестериновий і ліпідний обмін, у жінок відбуваються порушення репродуктивної функції. Стирол проникає в організм в основному інгаляційним шляхом. При попаданні на слизові оболонки носа, очей і глотки парів і аерозолів стирол викликає їх подразнення. Все це робить виробництво композиції із зв'язуючим агентом на основі стиролу небезпечним для здоров'я.

Окрім того, незважаючи на здатність стиролу легко полімеризуватися з різноманітними мономерами, процес полімеризації стиролу відбувається навіть при кімнатній температурі та іноді супроводжується вибухом. Внаслідок цього виробництво полімерів на основі стиролу потребує додавання у стирол антиоксидантів (наприклад гідрокінону, третбутилгідрокінону) та потребує складних виробничих процесів, що здорожує вироби з аналога.

Найближчим аналогом корисної моделі, що заявляється, є полімерний композиційний матеріал на основі термореактивних смол (патент RU 2495056 C2, опубліковано 10.10.2013 у Бюл. № 28), який містить термореактивну поліефірну смолу, термореактивну епоксидну смолу та термореактивну резольну фенолформальдегідну смолу у наступному співвідношенні, % мас.:
термореактивна резольна
фенолформальдегідна смола 48-83
термореактивна поліефірна смола 39-14
термореактивна епоксидна смола 13-3.

Окрім описаних вище недоліків, характерних для епоксидних смол та виробів з композицій, що мають високий вміст епоксидних смол, недоліком найближчого аналога є те, що у його виробництві використовуються такі матеріали як фенол та формальдегід. Обидві вказані

речовини є отруйними та вогнєнебезпечними, формальдегід має канцерогенну дію на організм людини.

Разом з тим фенол-формальдегідна смола, що не пройшла стадію отвердження, може містити до 11 % вільного фенолу. Також доведено, що фенол-формальдегідні смоли мають шкідливий вплив на шкіру, викликаючи дерматити та екземи. Все це робить виробництво найближчого аналога небезпечним для здоров'я та навколишнього середовища.

Окрім того недоліком найближчого аналога є те, що використання вказаного співвідношення трьох смол не надає виробам з полімерного композиційного матеріалу на їх основі достатньо високих якісних показників для використання таких виробів у галузях, де на композитний матеріал здійснюється велике фізичне та хімічне навантаження, наприклад у будівництві. Незважаючи на те, що якісні показники найближчого аналога є вищими за попередні аналоги, полімерний композиційний матеріал на основі суміші з трьох смол характеризується невисокою адгезією до різних поверхонь, температуростійкістю, водостійкістю, ударостійкістю, високою в'язкістю, що ускладнює просочення полімерним композиційним матеріалом волокон ровінгу, відносно невеликими діелектричними властивостями, великою токсичністю складових та потребує високої температури на стадії полімеризації.

При цьому з використанням заявленого матеріалу не досягається швидка термічна полімеризація при мінімальних температурах, що, у свою чергу, могло б забезпечити зниження енергоємності.

В основу корисної моделі поставлена задача створення полімерного композиційного матеріалу на основі високореактивної поліефірної смоли, який характеризується високою температуростійкістю, ударостійкістю, стійкістю до ультрафіолетового випромінювання, води, кислотного та лужного середовища, має низьку в'язкість, невелику токсичність, знижену вартість за рахунок використання дешевших компонентів та низької температури на стадії полімеризації.

Поставлена задача вирішується тим, що полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли, який містить термореактивну поліефірну смолу, згідно з корисною моделлю, додатково включає пластифікатор, прискорювач отвердження, отверджувач у наступному співвідношенні, мас. ч.:

| | |
|---------------------------------|-------|
| термореактивна поліефірна смола | 100 |
| пластифікатор | 0,05 |
| прискорювач отвердження | 0,001 |
| отверджувач | 0,02. |

Також, згідно з корисною моделлю, термоактивною поліефірною смолою є ненасичена термоактивна поліефірна смола на основі ізофталевої кислоти.

Окрім того, з корисною моделлю, пластифікатором є ненасичений уретановий акрилат у мономерному стиролі.

Разом з тим, з корисною моделлю, прискорювачем отвердження є октоат кобальту.

Також, з корисною моделлю, отверджувачем є перекис метилетилкетону.

Технічний результат заявленої корисної моделі полягає у підвищенні якісних показників полімерного композиційного матеріалу, таких як адгезія до різних поверхонь, міцність, температуростійкість, ударостійкість, стійкість до ультрафіолетового випромінювання, води, кислотного та лужного середовища, безпечності для здоров'я та довкілля, зниженні в'язкості та токсичності полімерного композиційного матеріалу, здешевленні його виробництва та скороченні і здешевленні процесу виробництва виробів з нього із досягненням підвищення показників фізичних та механічних властивостей готових виробів.

При цьому з використанням заявленого полімерного композиційного матеріалу на основі високореактивної поліефірної смоли у виробництві виробів з нього забезпечується зменшення технологічних операцій, швидка термічна полімеризація при мінімальних, зменшених відносно найближчого аналога температурах, зниження енергоємності та зниження собівартості готових виробів, що мають підвищені якість та показники фізичних та механічних властивостей, перелічених вище.

Причинно-наслідковий зв'язок між суттєвими ознаками корисної моделі та очікуваним технічним результатом полягає у наступному.

Використання сукупності суттєвих ознак із дотриманням вказаного вище співвідношення компонентів полімерного композиційного матеріалу на основі високореактивної поліефірної смоли надає такому матеріалу високу хімічну стабільність та здатність до отвердження при порівняно низькій температурі та у більш короткий час, що, у свою чергу, зумовлює високі якісні показники готових виробів, вироблених з заявленого полімерного композиційного матеріалу, із розширенням їх області застосування, наприклад для виробництва надійної будівельної композитної арматури із високими характеристиками міцності, некрихкої, стійкої до вагових

навантажень, ультрафіолетового випромінювання, температурного, фізичного та хімічного впливу із високою стійкістю до кліматичних чинників, перепадів температури, високих та низьких температур.

Також завдяки використанню заявленого складу та дотриманню певного співвідношення компонентів та високій хімічній стабільності полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли не виділяє у повітря шкідливі летючі сполуки, що робить його безпечним для здоров'я та довкілля.

Використання термореактивної поліефірної смоли на основі ізофталевої кислоти, ненасиченого уретанового акрилату у мономерному стиролі, октоату кобальту, перекису метилетилкетону або споріднених до них сполук у якості компонентів полімерного композиційного матеріалу значно знижує його небезпечність для здоров'я та довкілля, оскільки перелічені сполуки не є високотоксичними порівняно з компонентами аналогів. Кількість стиролу, яка використовується у виробництві заявленого полімерного композиційного матеріалу та міститься у готових виробах, відносно невелика та не становить великої загрози для життя та здоров'я людей.

Разом з тим, використання як основи для полімерного композиційного матеріалу термореактивної поліефірної смоли на основі ізофталевої кислоти знижує в'язкість полімерного композиційного матеріалу, що, у свою чергу, полегшує просочення ним волокон ровінгу, процес пултрузії та виготовлення готових виробів.

Окрім того, порівняно з компонентами аналогів компоненти заявленого полімерного композиційного матеріалу є дешевими, не потребують складних умов обробки, складного обладнання, здійснення великої кількості технологічних операцій, великої температури для полімеризації, великих витрат енергії та часу, що здешевлює виробництво полімерного композиційного матеріалу. До того ж порівняно з аналогами виробництво заявленого полімерного композиційного матеріалу не потребує великої кількості отверджувача, що також знижує його вартість.

Особливості виробництва полімерного композиційного матеріалу на основі високореактивної поліефірної смоли полягають у наступному.

В оцинковану ємність або ємність з нержавіючої сталі поміщають певний обсяг термоактивної поліефірної смоли залежно від запланованої кількості полімерного композиційного матеріалу. Термоактивна поліефірна смола має наступні властивості: вона високореактивна, термоактивна, ненасичена, непередприскорена, має низьку в'язкість. У переважному, але не виключному, варіанті виконання заявленого полімерного композиційного матеріалу термореактивною поліефірною смолою є ненасичена термоактивна поліефірна смола на основі ізофталевої кислоти. Цією термореактивною поліефірною смолою може бути, наприклад, термореактивна смола марки Teddex Resin T-6 S або Депол X-300.

Далі у термореактивну поліефірну смолу тонкою цівкою додають пластифікатор в об'ємі п'яти відсотків від загальної початкової маси термореактивної поліефірної смоли, при цьому суміш перемішують дрилем зі змішувальною насадкою на низьких обертах упродовж двох хвилин. Під пластифікатором у даному випадку розуміють органічну речовину, що вводиться до складу полімерного композиційного матеріалу для придання йому еластичності, пластичності, полегшення диспергування його компонентів. У переважному, але не виключному, варіанті виконання заявленого полімерного композиційного матеріалу пластифікатором є ненасичений уретановий акрилат у мономерному стиролі. Таким пластифікатором може бути, наприклад, пластифікатор для поліефірних смол марки Crestapol 1080.

Після цього у отриману суміш додають прискорювач отвердження в об'ємі 0,1 відсотку від загальної початкової маси термореактивної поліефірної смоли, при цьому суміш перемішують дрилем або іншим інструментом в залежності від об'єму виробництва зі змішувальною насадкою на низьких обертах упродовж однієї хвилини. Під прискорювачем отвердження у даному випадку розуміють сикатив, що являє собою розчин солі карбонової кислоти перехідного металу, такого як кобальт або марганець, який існує у двох валентних станах. У переважному, але не виключному, варіанті виконання заявленого полімерного композиційного матеріалу прискорювачем отвердження є октоат кобальту, який являє собою 6 % розчин 2-етилгексаноату кобальту у толуолі (також відомий як прискорювач CO-1 6 %).

Далі у отриману суміш повільно, тонкою цівкою, із запобіганням утворення пухирців повітря у ємності, додають отверджувач в об'ємі двох відсотків від загальної початкової маси термореактивної поліефірної смоли, при цьому при цьому суміш перемішують дрилем або іншим інструментом в залежності від об'єму виробництва зі змішувальною насадкою на низьких обертах упродовж чотирьох хвилин. Під отверджувачем у даному випадку розуміють органічну речовину, яка є ініціатором отвердження полімерного композиційного матеріалу і викликає

розпад термоактивної поліефірної смоли на вільні радикали та їх полімеризацію. У переважному, але не виключному, варіанті виконання полімерного композиційного матеріалу отверджувачем є перекис метилетилкетону (диметил-3,6-діетил-1,2,4,5-тетраоксан).

Після цього готовий полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли подають у ванну просочення рівнинних нитей для формування виробів. Для отримання високих якісних показників, якими характеризуються вироби з заявленого полімерного композиційного матеріалу, після просочення та процесу пултрузії вироби піддають термічній обробці у кварцовій печі, що складається з чотирьох поєднаних між собою модулів, кожен з яких має довжину два метри. У кожному з модулів вироби з заявленого полімерного композиційного матеріалу підлягають обробці при різних температурах:

- 110 °C у першому модулі протягом 76 секунд;
- 145 °C у другому модулі протягом 76 секунд;
- 130 °C у третьому модулі протягом 76 секунд;
- 100 °C у четвертому модулі протягом 76 секунд.

Під час виготовлення виробів з заявленого полімерного композиційного матеріалу на основі високореактивної поліефірної смоли експериментальним шляхом було встановлено, що отримані вироби мають наступні якісні показники:

- межа міцності при розтягуванні 1172 МПа;
- модуль пружності при розтягуванні 64 ГПа;
- відносна деформація 2,3 %;
- межа міцності при вигині 1391 МПа;
- щільність 1,95 т/м³;
- ударостійкість вища ніж 5 кДж/м²;
- зменшення межі міцності при розтягуванні під дією лужного середовища не більше 21 %;
- граничні відхилення від номінального діаметра виробу не більше +0,1 мм;
- граничні відхилення по довжині мірних стрижнів довжиною до 6м - +1 мм;
- висока стійкість до кислотного середовища;
- висока стійкість до кліматичних чинників, перепадів температури, високих та низьких температур;

- висока стійкість до ультрафіолетового випромінювання;
- відсутність виділення у повітря шкідливих летючих сполук під дією високої температури, ультрафіолетового випромінювання;
- висока адгезія до поверхонь з різними характеристиками.

Таким чином виконання полімерного композиційного матеріалу на основі високореактивної поліефірної смоли з дотриманням заявленої пропорції та складу компонентів дозволяє ефективно використовувати вироби з вказаного матеріалу у будівництві. На стадії виробництва полімерного композиційного матеріалу мінімізовані шкідливі викиди у довкілля, вплив на здоров'я робітників, що задіяні у виробництві, витрати на необхідні компоненти та обладнання. При цьому виробництво заявленого полімерного матеріалу витрачає на 35 відсотків менше електроенергії порівняно з виробництвом найближчого аналога.

Разом з тим відносно низька вартість виробництва заявленого полімерного композиційного матеріалу робить вироби з нього доступними широкому колу споживачів та здешевлює вартість зведення будівель.

В існуючих джерелах патентної та науково-технічної інформації не виявлено полімерного композиційного матеріалу, який має заявлену сукупність суттєвих ознак.

Запропонована корисна модель не містить у своєму складі жодних конструктивних елементів чи матеріалів, які неможливо відтворити на сучасному етапі розвитку техніки в умовах промислового виробництва.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли, який містить термореактивну поліефірну смолу, який **відрізняється** тим, що включає пластифікатор, прискорювач отвердження, отверджувач у наступному співвідношенні, мас. ч.:

| | |
|---------------------------------|-------|
| термореактивна поліефірна смола | 100 |
| пластифікатор | 0,05 |
| прискорювач отвердження | 0,001 |
| отверджувач | 0,02. |

2. Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли за п. 1, який **відрізняється** тим, що термоактивною поліефірною смолою є ненасичена поліефірна смола на основі ізофталевої кислоти.
3. Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли за п. 1, який **відрізняється** тим, що пластифікатором є ненасичений уретановий акрилат у мономерному стиролі.
4. Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли за п. 1, який **відрізняється** тим, що прискорювачем отвердження є октоат кобальту.
5. Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли за п. 1, який **відрізняється** тим, що отверджувачем є перекис метилетилкетону.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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