



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49017 (13) U

(51) МПК (2009)

C08J 3/20

C08L 75/00

C09J 163/02

C09J 175/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

1

2

(21) u200911551

(22) 12.11.2009

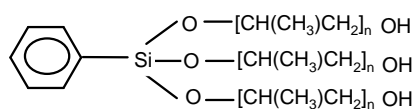
(24) 12.04.2010

(46) 12.04.2010, Бюл.№ 7, 2010 р.

(72) ЯЩЕНКО ЛАРИСА МИКОЛАЇВНА,
ТОДОСІЙЧУК ТАМАРА ТИМОФІЇВНА,
ЛАСКОВЕНКО НІЛЛА МИКОЛАЇВНА, ЛЕМЕШКО
ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

(57) 1. Спосіб одержання клейової композиції синтезом форполімеру з кінцевими ізоціанатними групами при співвідношенні NCO до OH груп рівному 2:1, на основі поліокситетраметиленгліколю (ПТМГ-1000 з молекулярною масою MM=1000) та діізоціанату 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів - 80/20 мас.%), взаємодією його з сумішшю епоксидних смол ЕД-20 та ДЕГ-1 при співвідношенні NCO:OH=1:2, реакційну суміш при перемішуванні витримують протягом 2-3 годин до повного зникнення ізоціанатних груп з утворенням поліефіруретанепоксиду з кінцевими епоксидними групами, затверджують введенням амінного отверджувача - діетилентриаміну (ДЕТА) при співвідношенні

поліефіруретанепоксид : ДЕТА = 10:1, який відрізняється тим, що форполімер з кінцевими ізоціанатними групами синтезують з додаванням кремнійорганічного багатоатомного спирту КБС (ОП)₁₀₅₂ при співвідношенні ПТМГ-1000 та КБС (ОП)₁₀₅₂ рівному (0,92-0,998) : (0,002-0,08) та при співвідношенні NCO/OH груп рівному 2:1 до теоретично визначеного значення NCO-груп, продовженням синтезу введенням суміші епоксидних смол ЕД-20 та ДЕГ-1 при співвідношенні NCO/OH = 1:2, і додаванням амінного отверджувача - діетилентриаміну (ДЕТА).
2. Спосіб одержання клейової композиції за п.1, який відрізняється тим, що як кремнійорганічний багатоатомний спирт використовують продукт переетерифікації фенілтриетоксисилану простим олігоефіргліколем з оксипропіленовими блоками MM 1052 (КБС (ОП)₁₀₅₂) (з молекулярною масою MM=3500) формули:



n~18

Корисна модель відноситься до способу одержання клеючих речовин на основі високомолекулярних продуктів полімеризації та поліконденсації, які мають високу міцність клейових з'єднань при відриві і може бути використаний в радіотехніці, приладобудуванні та аерокосмічній промисловості.

Відомий спосіб одержання клейової композиції [1] шляхом попереднього синтезу адукту на основі кремнійорганічного олігодіола і аліфатичного гексаметилендіізоціанату з подальшою взаємодією його з кремнійорганічним тріолом. Як

каталізатор використовують діалкілдіацілат олова. Одержана клейова композиція характеризується високою швидкістю тверднення, але із-за низької життєздатності адукту на основі кремнійорганічного олігодіола і аліфатичного гексаметилендіізоціанату та використання летучого гексаметилендіізоціанату, робить її небезпечною і не технологічною при використанні.

Найближчим аналогом корисної моделі є спосіб одержання клейової композиції [2] шляхом попереднього синтезу форполімеру з кінцевими ізоціанатними групами на основі діізоціанату (ТДІ)

(13) U

(11) 49017

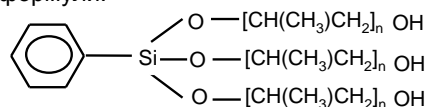
(19) UA

та поліокситетраметиленгліколю (ПТМГ-1000), до якого додають суміш епоксидних смол ЕД-20 та ДЕГ-1 і одержують поліефіруретанепоксид, до якого в подальшому додають твердник - діетилентриамін при співвідношенні поліефіруретанепоксид:ДЕТА=10:1 і цільову домішку γ -амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9). Клейова композиція не містить легких розчинників, твердне при $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ на протязі 2-3 годин. Недоліком цієї композиції є недостатньо висока адгезійна міцність до металевих поверхонь і невелика стійкість в агресивних середовищах.

Завдання корисної моделі - створення способу одержання клейової композиції, що забезпечує високу адгезійну міцність до металевих поверхонь та підвищення стійкості в агресивних середовищах.

Поставлене завдання вирішується тим, що за способом одержання клейової композиції проводять синтез форполімеру з кінцевими ізоціанатними групами при співвідношенні NCO до OH груп рівному 2:1, на основі поліокситетраметиленгліколю (ПТМГ-1000 з молекулярною масою $MM=1000$) та діізоціанату 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів - 80/20мас.%), до форполімеру додають суміш епоксидних смол ЕД-20 та ДЕГ-1 при співвідношенні NCO:OH=1:2, реакційну суміш при перемішуванні витримують протягом 2-3 годин до повного зникнення ізоціанатних груп з утворенням поліефіруретанепоксиду з кінцевими епоксидними групами, затверджують введенням амінного отверджувача-діетилентриаміна (ДЕТА) при співвідношенні поліефіруретанепоксид : ДЕТА= 10:1, згідно з запропонованою корисною моделлю, синтез форполімеру з кінцевими ізоціанатними групами здійснюють з додаванням кремнійорганічного багатоатомного спирту (КБС) при співвідношенні ПТМГ-1000 та КБС рівному $(0,92-0,998):(0,002-0,08)$ при температурі $60 \pm 5^\circ\text{C}$ при співвідношенні NCO до OH груп рівному 2:1 до теоретично визначеного значення NCO-груп, продовженням синтезу введенням суміші епоксидних смол ЕД-20 та ДЕГ-1 при співвідношенні NCO:OH=1:2 і додаванням амінного отверджувача - ДЕТА.

Для досягнення поставленої задачі як кремнійорганічний багатоатомний спирт використовують продукт переетерифікації фенолтриетоксисилану простим олігоефіргліколем з оксипропиленовими блоками $MM\ 1052$ (КБС (ОП)₁₀₅₂) (з молекулярною масою $MM=3500$) формули:



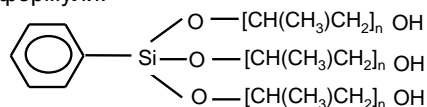
n~18

Введення кремнійорганічного багатоатомного спирту - КБС (ОП)₁₀₅₂ на стадії синтезу форполімеру при синтезі поліефіруретанепоксиду

привело до значного підвищення фізико-механічних властивостей полімерного матеріалу, його деформаційних властивостей та підвищення стійкості в агресивних середовищах.

Поєднання уретанового форполімеру з кремнійорганічними фрагментами з епоксидними олігомерами внаслідок взаємодії форполімеру із кінцевими ізоціанатними групами та гідроксильними групами епоксидних смол приводить до утворення реакційно-здатного поліефіруретанепоксиду і в подальшому до утворення полімерного матеріалу з регульованими фізико-механічними властивостями.

Заявлений спосіб одержання клейової композиції реалізується наступним чином. На першому етапі проводять синтез форполімеру з кінцевими ізоціанатними групами на основі суміші поліокситетраметиленгліколю (ПТМГ-1000 з молекулярною масою $MM=1000$) та кремнійорганічного багатоатомного спирту - КБС (ОП)₁₀₅₂ з молекулярною масою $MM=3500$) формули:



n~18

при співвідношенні ПТМГ-1000 та КБС (ОП)₁₀₅₂ рівному $(0,92-0,998):(0,002-0,08)$, та діізоціанату 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів - 80/20мас.%), при температурі $60 \pm 5^\circ\text{C}$ при співвідношенні NCO/OH=2:1 до теоретично визначеного значення NCO-груп.

На другому етапі до одержаного форполімеру додають епоксидіанову смолу ЕД-20 та аліфатичну епоксидну смолу ДЕГ-1 при співвідношенні NCO/OH=1:2. Суміш при перемішуванні витримують протягом 2-3 годин при температурі $60 \pm 5^\circ\text{C}$ до повного зникнення ізоціанатних груп з утворенням поліефіруретанепоксиду з кінцевими епоксидними групами. Одержаний поліефіруретанепоксид являє собою прозору в'язку рідину жовтого кольору $n_{\text{D}}^{20}=1,5120-1,5180$, масова доля епоксидних груп - 13-18%, в'язкість при 25°C - 40-50пуаз.

На третьому етапі до поліефіруретанепоксиду додають аміний отверджувач - діетилентриамін (ДЕТА) при співвідношенні поліефіруретанепоксид:ДЕТА=10:1. Суміші отримували простим змішуванням компонентів, клей наносили на попередньо знежирену поверхню тонким шаром. Тиск при склеюванні 0,1-0,5кгс/см², тверднення проводили при 70°C - 3год.

Приклади реалізації способу приготування клейової композиції та результати фізико-механічних випробувань виготовленої по заявленому способу клейової композиції, які досліджувалися за стандартними методиками: міцність клейового з'єднання на розрив за ГОСТ 14759-69, дифузійні характеристики вільних плівок приводять в таблицях 2,3.

Таблиця 1

№ етапу	Етапи реалізації способу приготування клейової композиції	Приклади реалізації способу					
		1	2	3	4	5	6
1	Синтез форполімеру з кінцевими NCO-групами при співвідношенні NCO/OH=2:1: Додавання КБС (ОП) ₁₀₅₂ із розрахунку мольного співвідношення ПТМГ-1000: КБС (ОП) ₁₀₅₂	0,998: 0,002	0,996: 0,003	0,992: 0,008	0,976: 0,024	0,96: 0,04	0,92: 0,08
	Температура синтезу, °C	60±5	60±5	60±5	60±5	60±5	60±5
	Час синтезу, год.	До постійного значення кількості NCO-груп					
2	Введення до форполімеру суміші епоксидних смол. Продовження синтезу при перемішуванні. Співвідношення NCO/OH=1:2						
	Температура синтезу, °C	60±5	60±5	60±5	60±5	60±5	60±5
	Час синтезу, год.	До зникнення NCO - груп					
3	Додавання амінного стверджувала при співвідношенні поліефіуретанепоксид:ДЕТА=10:1.	До отримання однорідної маси					
4	Ствердження клейової композиції						
	Температура отвердження, °C	70	70	70	70	70	70
	Час отвердження, год.	3	3	3	3	3	3

Таблиця 2

Властивості клейової композиції

Властивості матеріалу	Композиція за прототипом	Клейова композиція, отримана по прикладам					
		1	2	3	4	5	6
Адгезійна міцність на розрив, σ_p , МПа:							
Сталь-Сталь	36,8	39	39	41	51,2	72,9	42,9
Алюміній-Алюміній	-	42,5	46,3	46,1	68	69,9	41,6
Міцність на розрив при розтягуванні вільної плівки, σ_p , МПа	10,3	28,2	36,3	25,5	27,0	18,4	8,5
Відносне подовження до розриву, ε_p , %	13,7	16,5	13,2	15,6	18,0	23,2	18,8

Таблиця 3

Характеристика хімічної стійкості клейової композиції

Середовище	Ступінь набухання, α , %						
	Композиція за прототипом	1	2	3	4	5	6
NaCl, 10%	11,3	11,5	11	10,3	10,2	8,4	8,7
KOH, 10%	12,2	12,4	12,3	12,4	10,0	7,8	11,2
HCl, 5%	28,3	23,5	24,9	26,5	26,4	26,1	27,2
H ₂ SO ₄ , 3%	32,6	31,9	31,9	29,6	29,6	29,6	32,8
C ₂ H ₅ OH	30,3	26,8	26,6	26,4	26,5	26,4	27,5
Дист. вода	12,8	14,1	13,9	10,7	8,0	7,4	13,2
Трансф. масло	9,6	8,2	7,2	5,2	4,1	1,0	1,3

Із таблиць 2, 3 видно, що одержана клейова композиція характеризується високою адгезійною міцністю при розриві (36-72МПа), відносним подовженням від 13-23%, високою міцністю на

розрив при розтягуванні вільної плівки (15-23МПа) та більшою стійкістю в агресивних середовищах. За своїми фізико-механічними і хімічними властивостями значно перевищує показники

клейової композиції, одержаної за прототипом. Введення фенілтрибутиленглікоксилану на стадії синтезу форполімеру при отриманні поліефіруретанепоксидної композиції приводить до значного підвищення адгезійних характеристик та стійкості в агресивних середовищах.

Джерела інформації:

1. Заявка на изобретение № 2003116618 RU, Антипова М.А., Бутров Ю.П., Молостова А.Ю.,

Яснова К.И. Клеевая композиция // опубл. 27.12.2004.

2. Пат. 64020 Україна, МКИ С09J163/00, С08L73/00, С08L83/08. Клейова композиція. Запунна К.В., Тодосійчук Т.Т., Ліпатов Ю.С., Рассамакін Б.М., Яценко Л.М., Тарасов Г.В., Рассамакін А.Б.// Бюл. №2, 2004р.