



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114554** (13) **C2**
(51) МПК
C08L 61/10 (2006.01)
F16C 33/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 09457**
(22) Дата подання заявки: **01.10.2015**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **26.06.2017**
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.01.2017, Бюл.№ 1**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **26.06.2017, Бюл.№ 12**

(72) Винахідник(и):
Ліпко Олена Олександрівна (UA),
Кобельчук Юрій Михайлович (UA),
Бурмістр Михайло Васильович (UA),
Михайлова Ольга Іванівна (UA)

(73) Власник(и):
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ
ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
Кобельчук Ю.М., Кучерук Ю.Н.
Исследование влияния состава реакционной смеси на свойства водорастворимых фенолформальдегидных смол и использование их в качестве связующего для древесных пластиков // Вопросы химии и хим. технологии. 2000. № 1. - С. 148-152
А.И.Буря, Н.Г. Черкасова, О.П. Червинцева, М.В. Бурмистр, В.В. Ильюшонок.
Исследование свойств фенопластиков на основе измельченных отходов химических волокон // Вопросы химии и хим. технологии. - 2004. - №1, - С.121-124
Синтез и свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталимидинсодержащего бисфенола / Л. Н. Мачуленко [и др.] // Пластические массы. - 2011. - N 6. - С. 24-27
UA67113, U, 10.02.2012
UA31075, A, 15.12.2000
SU1162827, A, 23.06.1985
RU2058341, C1, 20.04.1996
GB1408568, A, 1.10.1975
US4508855, A, 02.04.1985

UA 114554 C2

(54) ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ

(57) Реферат:

Винахід належить до полімерного композиційного матеріалу, що використовується як конструкційний матеріал для виготовлення підшипників ковзання, ущільнювальних кілець, втулок та інших виробів, що працюють у високонавантажених вузлах тертя у агресивних середовищах при високих температурах. Полімерний композиційний матеріал містить водорозчинну дифенілолпропанформальдегідну смолу зі зниженою токсичністю, тому що вона

не містить вільного фенолу, та як наповнювач - дискретний волокнистий базальтовий наповнювач і антифрикційну добавку - графіт.

Пропонований винахід стосується полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), зокрема ПКМ на основі дифенілолпропанформальдегідного зв'язуючого (ДФПФАЗ), які можуть бути використані як конструкційний матеріал для виготовлення підшипників ковзання, втулок, ущільнювальних кілець та інших виробів, здатних працювати у важконавантажених вузлах тертя при підвищених

5 температурах, вологих та інших агресивних середовищах.

Відомий антифрикційний ПКМ [А.И. Буря, Н.Г. Черкасова, О.П. Червинцева, М.В. Бурмистр, В.В. Ильюшенок Исследование свойств фенопластиков на основе измельченных отходов химических волокон // Вопросы химии и хим. технологии. - 2004. - №1, - С.121-124], що включає фенолоформальдегідне зв'язуюче на основі промислового лаку ЛБС-1 та волокнистий

10 наповнювач з хаотичною схемою армування, який являє собою вуглецеві, поліоксидіазольні волокна та їх суміш.

До недоліків відомого винаходу належать низькі ударна в'язкість, межа міцності при вигину,

теплостійкість та екологічність, оскільки вміст вільного фенолу складає до 10 мас. % у складі лаку ЛБС-1 та при виготовленні препрегів ПКМ застосовуються органічні розчинники.

15 Також відомий ПКМ [Пат. 103286 Україна, МПК (2006.01) C08L 61/10, F16C 33/12, C08K 3/10, C08K 7/04 Полімерний композиційний матеріал / Ліпко О.О. та інш. - № а201213363; заявл. 23.11.12; опубл. 25.09.13, Бюл. № 18], що включає зв'язуюче на основі модифікованої N-заміщеним полі-ε-капролактамом резольної фенолоформальдегідної смоли (ФФС) і дискретного базальтового волокнистого наповнювача.

20 До недоліків даного винаходу треба віднести складність процесу попереднього отримання N-заміщеного полі-ε-капролактаму та застосовування у складі зв'язуючого промислового лаку ЛБС-1, який містить до 10 мас. % вільного фенолу.

Більш близьким за складом фенолоформальдегідного зв'язуючого(ФФЗ) є відомий ПКМ [Научно-технический сб. "Коммунальное хозяйство городов", вып. 22,2000 р., Киев, "Техніка", с. 103-104, авторов Р.Л. Мокиенко, Е.А. Липко], що включає водорозчинний

25 фенолоформальдегідний зв'язувач та волокнистий наповнювач органічного та вуглецевого походження.

До недоліків відомого винаходу належать невисокі ударна в'язкість, теплостійкість і високе водопоглинання, високий коефіцієнт тертя та вміст вільного фенолу у зв'язуюче до 1 мас. %.

30 Найбільш близьким за технічною суттю та результату, що досягається, до винаходу, є полімерний композиційний матеріал [Пат. 99778 Україна, МПК (2006.01) C08L 61/10, F16C 33/12 Антифрикційний полімерний композиційний матеріал / Ліпко О.О. та інш. - № а 201102347; заявл. 28.02.11; опубл. 25.09.12, Бюл. № 18] (прототип), що включає модифіковану фенілтриетоксисиланом водорозчинну ФФС, волокнистий комбінований наповнювач, який являє собою суміш рубаних мінеральних базальтових і хімічних поліамідних волокон, графіт і нітрит бору при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

водорозчинна ФФС	
модифікована	20,0-40,0
фенілтриетоксисиланом	
рубани базальтові волокна	68,0-33,0
рубани аліфатичні поліамідні	10,0-20,0
волокна	
графіт	1,0-6,0
нітрит бору	1,0-6,0.

До недоліків прототипу належать низькі фізико-механічні характеристики ПКМ, теплостійкість за Мартенсом та низька екологічність, оскільки його зв'язуюче містить вільний фенол до 1 %.

40 Задачею пропонованого винаходу є створення конструкційного ПКМ з високими фізико-механічними, теплофізичними, триботехнічними, екологічними властивостями на основі дифенілолпропанформальдегідної смоли (ДФПФАС) і базальтового волокнистого наповнювача. Поставлена задача вирішується тим, що відомий ПКМ, що включає зв'язуюче на основі модифікованої резольної водорозчинної ФФС, та рубане базальтове волокно, відповідно до винаходу, як зв'язуюче містить резольну водорозчинну ДФПФАС, при цьому довжина волокон

45 водорозчинна ДФПФАС	20,0-30,0
базальтові волокна	63,0-77,0
графіт	3,0-7,0.

Для одержання ПКМ були використані:

Ровінг базальтовий рубаний ТУ У В.2.7. - 26.8-34323267-002:2009, марка РБР-18Т9.

Препарат колоїдно-графітовий сухий з природного графіту ТУ 113-08-48-63-90, марка „С-1”.

- Зв'язуюче для композиції отримували на основі водорозчинної ДФПФАС за допрацьованою методикою, наведеною в [Кобельчук Ю.М., Кучерук Ю.Н. Исследование влияния состава реакционной смеси на свойства водорастворимых фенолформальдегидных смол и использование их в качестве связующего для древесных пластиков // Вопросы химии и хим. технологии. 2000. № 1. - С. 148-152], за якою дифенілолпропанформальдегідну смолу отримували конденсацією дифенілолпропану (ДФП) з формальдегідом двостадійним способом: на першій, новолачній стадії на три активні атоми водню було взято 0,87 моля формальдегіду у вигляді 37,3 %-ного розчину формаліну і 0,125 мл концентрованої соляної кислоти, додатково вводили 50 мл води на 0,5 моля ДФП. Суміш нагрівали до кипіння, витримували 30 хвилин і охолоджували до 80 °С. На другій стадії додавали у вигляді 45 %-ного розчину 8 г гідроксиду натрію на 1 еквівалент гідроксильних груп, підтримуючи температуру реакційного середовища в інтервалі 75-80 °С, коли реакційна маса переходила в однофазний стан, додавали другу частину формальдегіду у вигляді 37,3 %-ного розчину у кількості 1,03 моля на 3 еквіваленти активних атомів водню. Реакційну суміш витримували при температурі 70 °С 3 години. Отримували світло-жовтого кольору смолу з сухим залишком ~ 45 мас. %.
- Запропонований склад ПКМ дозволяє підвищити фізико-механічні властивості, теплостійкість та знизити водопоглинання за рахунок дифенілолформальдегідної матриці у складі ПКМ, а також значно підвищити екологічну безпеку за рахунок використання у синтезі ФФС як фенольної складової замість фенолу (II клас токсичності) дифенілолпропану (III клас токсичності).
- ПКМ одержують наступним способом:
- Базальтові нитки ріжуть на відрізки необхідної довжини, просочують розчином зв'язуючого, що являє собою водний розчин дифенілолпропанформальдегідної смоли, змішаний з необхідною кількістю антифрикційної добавки - графіту. Отриманий прес-матеріал висушують до вмісту легкої фракції - 3-3,5 мас. %. Висушений прес-матеріал пресували при температурі 170±5 °С, витримці - 2 хвилини на 1 мм товщини зразка і питомому тиску 25 МПа.
- Приводимо приклади конкретного виготовлення пропонованого винаходу:
- Приклад 1. ПКМ включає 20 мас. % дифенілолпропанформальдегідного зв'язуючого і 77 мас. % хаотично розташованого в ньому дискретного базальтового волокнистого наповнювача з довжиною волокон 12 мм і 3 мас. % графіту.
- Приклад 2, 3. ПКМ включає зв'язуюче, хаотично розташований у ньому волокнистий наповнювач і антифрикційну добавку відповідно до складів ПКМ, наведених в таблиці 1.

Таблица 1

Склад пропонованого ПКМ

№ зразка	Вміст смоли у перерахунку на сухий залишок, мас. %	Вміст наповнювача, мас. %	Довжина волокон наповнювача, мм	Вміст графіту, мас. %
1	20	77	12-15	3
2	25	70	20-30	5
3	30	63	30-50	7
Прототип	20-40	53-78	10-50	1-6

- Експериментальні дослідження пропонованого ПКМ як антифрикційного конструкційного матеріалу із підвищеними фізико-механічними властивостями, високими теплостійкістю і водостійкістю і достатніми антифрикційними властивостями показали, що при вмісті в ПКМ дифенілолпропанформальдегідної смоли менше 20 мас. % і більше 30 мас. %, базальтового рубаного волокна менше 63 мас. % і більше 77 мас. %, графіту менше 3 мас. % і більше 5 мас. % і також довжини рубаних базальтових волокон менше 10 мм і більше 50 мм не вдається досягти поставленої задачі.
- За результатом проведених досліджень встановлено, що збільшення довжини відрізків волокон в пропонованому ПКМ веде до підвищення фізико-механічних властивостей, але текучість прес-матеріалу при цьому знижується. Рекомендується застосування наповнювача з довжиною 10-15 мм для невеликих деталей зі складною конфігурацією і з довжиною 20-25 мм і 30-50 мм для виробів, які мають просту геометричну форму та працюють в дуже складних умовах навантаження.
- Дослідження фізико-механічних, теплофізичних властивостей і водопоглинання ПКМ проводили згідно ДСТів для пластмас: ударна в'язкість за Шарпі - ДСТ 4647-80, межа міцності при

статичному вигині - ДСТ 4648-81, межа міцності при стисненні - ДСТ 4651-82, водопоглинання - ДСТ 4650-80, теплостійкість за Мартенсом - ДСТ 21341-75, щільність - ДСТ 15139-69.

Дослідження з визначення коефіцієнта тертя проводились на машині тертя СМТ-2 (ТУ 25.06.813) при швидкості ковзання 0,3 м/с, тиску 2,5 МПа.

- 5 Представлені в таблиці 2 дані показують, що запропонований ПКМ має в порівнянні з матеріалом прототипу в залежності від довжини волокон наповнювача підвищену ударну в'язкість у 1,2-1,3 разу, межу міцності при вигині у 1,2-1,6 разу, межу міцності при стисненні у 1,2-1,7 разу, теплостійкість за Мартенсом на 45-50 °С, зниження водопоглинання у 1,2-1,3 разу, коефіцієнта тертя у 1,3-1,4 разу.

10

Таблиця 2

Властивості пропонованого ПКМ

№ зразка	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %	Коефіцієнт тертя
		статичному вигині	стисненні			
1	165	160	135	295	0,34	0,160
2	197	190	211	>300	0,33	0,146
3	225	240	235	>300	0,30	0,137
Прототип	140-170	128-153	112-130	230-250	0,35-0,40	0,18-0,23

Такі властивості досягаються застосуванням як фенольної складової замість фенолу дифенілолпропану у фенолоформальдегідній матриці ПКМ. Високі фізико-механічні властивості та низьке водопоглинання пояснюються присутністю ізопропільних груп у структурі полімерної сітки, що робить її менш крихкою та більш еластичною. Відсутність вільного фенолу у дифенілолпропанформальдегідному зв'язуючому, як на стадії виготовлення препрегів ПКМ, так і при подальшій їх переробці та експлуатації дозволяє рекомендувати застосування нового ПКМ, наприклад, при виготовленні роликів транспортерів, елементів конструкції підлог у промислових приміщеннях та інших виробів у харчовій та легкій промисловостях.

20

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Полімерний композиційний матеріал, що містить зв'язуюче на основі резольної термореактивної смоли та рубане базальтове волокно, який **відрізняється** тим, що як зв'язуюче містить водорозчинну дифенілолпропанформальдегідну смолу, антифрикційну добавку графіт, при цьому довжина базальтових волокон складає 12-50 мм, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

25

водорозчинна
дифенілолпропанформальдегідна 20,0-30,0
смола
базальтові волокна 63,0-77,0
графіт 3,0-7,0.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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