



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117315** (13) **C2**
(51) МПК (2018.01)
C08L 63/00
B82Y 30/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2017 04563	(72) Винахідник(и): Білим Павло Анатолійович (UA), Білим Катерина Павлівна (UA), Домбровська Алла Володимирівна (UA), Килимник Інна Ігорівна (UA), Хворост Микола Васильович (UA)
(22) Дата подання заявки: 10.05.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2018	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.10.2017, Бюл.№ 20	(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ О.М. БЕКЕТОВА, вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків, 61002 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2018, Бюл.№ 13	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA89606, C2, 10.02.2010 UA47389, C2, 15.07.2002 SU883106, A1, 23.11.1981 RU2408644, C1, 10.01.2011 CN 104119772 A, 29.10.2014 US 6235812 B1, 22.05.2001 JPH0427272, B2, 11.05.1992

(54) НАНОСТРУКТУРОВАНА ЕПОКСИДНА КОМПОЗИЦІЯ

(57) Реферат:

Наноструктурована епоксидна композиція дозволяє поліпшити технологічність приготування полімерного матеріалу і отримати на її основі вироби з високими фізико-механічними властивостями за рахунок застосування наноструктурованої епоксидної композиції, яка містить, мас. %: епоксидіановий олігомер ЕД-20, олігоефіракрилат МГФ-9, наноносій Аеросил, кисневий каталізатор отвердіння комплекс трифтористого бору з бензидином, суміш насичених вуглеводнів Церезин-80.

UA 117315 C2

Винахід належить до області отримання наноструктурованих полімерних матеріалів на основі епоксидних смол, диспергованих наномодифікатором - вискодисперсним пірогенним діоксидом кремнію, який може бути використаний у вигляді відносно стійкої органічної суспензії для введення в високов'язкі олігомерні основи при отриманні полімерних матеріалів широкого спектра застосування.

Відоме застосування суспензії наночастинок в ацетоні при виготовленні наномодифікованого епоксидного полімеру. Введення даної суспензії під дією ультразвуку дозволяє отримати рівномірний розподіл наночастинок в епоксидній смолі. Однак операція попереднього диспергування наночастинок в ацетоні і подальшого введення суспензії в олігомерну основу вимагає видалення ацетону вакуумуванням, що ускладнює процес приготування наномодифікованого епоксидного полімеру з поліпшеними експлуатаційними властивостями [1].

Відоме застосування суспензії наночастинок пірогенного діоксиду кремнію в низьков'язкий отверджувач епоксидних смол при отриманні наномодифікованого густосітчастого полімеру, який має підвищені фізико-механічні характеристики [2]. Однак, ультразвукова гомогенізація наночастинок пірогенного діоксиду кремнію в епоксидній основі призводить до помітного спінування реакційної системи, що, в свою чергу, вимагає додаткової дегазації блокових зразків протягом 0,5 годин при 40 °C і залишковому тиску ~ 15 мм рт. ст.

Найбільш близьким технічним рішенням до запропонованої є застосування суспензії неорганічного ультрадисперсного порошку для отримання модифікованої епоксидної композиції, склад якої розкритий в публікації [3]. У загальному вигляді композиція - прототип включає епоксидіановий олігомер і кисневий каталізатор отвердіння, який вводять в епоксидну смолу у вигляді суспензії у складному полієфірі адсорбованого компонента на мікрочастках пемзи з розміром зерен 320-900 нм. За рахунок обробки етилефіратом трифтористого бору і покриття бар'єрним шаром насиченого вуглеводню, тверді частинки пемзи є носіями кисневого каталізатора, який виступає у ролі отверджувача епоксидіанового олігомеру прихованого (латентного) типу, що забезпечує тривалу життєздатність епоксидної системи при кімнатній температурі і швидко отверджує при підвищеній температурі. Технологія приготування епоксидного полімеру не вимагала спеціальних умов перемішування компонентів і дегазації реакційної системи.

Основним недоліком при використанні даної суспензії є нездатність її надавати наноструктуруючу дію на олігомерну сполуку внаслідок відносно великого розміру частинок порошку пемзи, що позитивно не впливає на поліпшенні його фізико-механічних характеристик. З іншого боку, незважаючи на те, що автори даного повідомлення не розглядають спеціальних технологічних заходів обробки реакційної системи, застосування нанорозмірного порошку, як правило, вимагає проведення ультразвукової обробки реакційної наносистеми, що неминуче призводить до її надмірного розігріву, і в умовах даного технологічного регламенту, може знизити життєздатність епоксидної композиції в процесі приготування.

Задачею винаходу є розробка наноструктурованої епоксидної композиції, в якій шляхом підбору компонентів було б забезпечено підвищення структуруючої дії наносуспензії на епоксидну реакційну систему, що дозволяє поліпшити технологічність і отримати на її основі поліепоксида з підвищеними фізико-механічними властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що наноструктурована епоксидна композиція для виготовлення епоксидного полімеру з поліпшеною технологічністю і підвищеними фізико-механічними властивостями, що містить епоксидіановий олігомер ЕД-20 і попередньо диспергований в олігоєфіракрилаті МГФ-9, оброблений кисневим каталізатором отвердіння наноносій з бар'єрним шаром із суміші насичених вуглеводнів, згідно з винаходом, як наноносій містить пірогенний діоксид кремнію Аеросил-380, як кисневий каталізатор отвердіння комплекс трифтористого бору з бензидином, а як суміш насичених вуглеводнів Церезин-80, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %

епоксидіановий олігомер	57,14-56,50
олігоєфіракрилат	40,00-39,55
наноносій	0,10-0,13
кисневий каталізатор	1,80-2,50
отвердіння	
суміш насичених вуглеводнів	0,96-1,32.

Відмінною ознакою від прототипу є використання у композиції, замість порошку пемзи, пірогенного діоксиду кремнію Аеросил-380, замість кисневого каталізатора отвердіння - етилефірату трифтористого бору, комплексу трифтористого бору з бензидином, а замість

суміші насичених вуглеводнів - парафінового воску, Церезин-80, що приводить до поліпшення технологічності приготування композиції і дозволяє отримати на її основі поліепоксиди з підвищеними фізико-механічними властивостями.

Методика приготування наносуспензії та епоксидної композиції для отримання наноструктурованих блокових зразків з підвищеним рівнем фізико-механічних властивостей, у порівнянні з прототипом, ілюструється на прикладах 1-5 (таблиця 1).

Приклад 1. У скляній ємності змішуємо 10 г олігоефіракрилату МГФ - 9,19 г бензидинового комплексу трифтористого бору, описаного в повідомленні [4], і 1 г Аеросилу-380. Після механічного перемішування протягом декількох хвилин утворюється злегка зволожена маса. Попередньо приготовлений розчин 10 г Церезину-80 у 14 г гексану вливають в отриману масу і ретельно перемішуємо. В'язку суспензію наносимо тонким шаром на предметне скло відомої ваги і залишаємо при кімнатній температурі до повного випаровування гексану. Досягнення постійної ваги відбувається приблизно через 15 хвилин - втрата ваги в 14 г відповідає кількості взятого гексану. Отриманий продукт диспергуємо в залишковій кількості (60 г) олігоефіракрилату і використовуємо у вигляді наносуспензії при розрахунковому співвідношенні з епоксидіановим олігомером ЕД-20 при отриманні наноструктурованого епоксидного полімеру.

Відповідно до вмісту епоксидної композиції (таблиця 1) 57,14 мас. % Епоксидіанового олігомеру ЕД-20 змішують з наносуспензією, яка включає олігоефіракрилат МГФ - 9 40,00 мас. %, Аеросил 0,10 мас. %, Комплекс трифтористого бору з бензидином 1,80 мас. % і Церезин 0,96 мас. %, після чого проводять ультразвукову обробку, протягом 0,5 хвилин при частоті 22 кГц. Приготовану і нагріту в результаті ультразвукового впливу до температури не більше 60-65 °С реакційну суміш, виливають у форми і отверджують по режиму: 80 °С - 2 години, 120 °С - 5 годин, і 160 °С - 5 годин.

Приклади 2-5 - здійснюються аналогічно прикладу 1 і відрізняються кількістю компонентів (таблиця 1).

Властивості кожної композиції за прикладами 1-5 (таблиця 1) порівняно з відомою наведені в табл. 2.

Як видно з таблиці 2, запропонована наноструктурована епоксидна композиція виготовлена шляхом попереднього отримання наносуспензії і введення її в реакційну епоксидну систему за прикладами 1-3, при збереженні тривалої життєздатності, має значно більш високі експлуатаційні властивості у порівнянні з відомим, а саме зросли показники:

- межі міцності при розтягуванні на 24-26 %;
- межі міцності при стисненні на 11-16 %
- межі міцності при вигині на 18-25 %
- модуль пружності при зсуві більш ніж на 3 %;
- ударна в'язкість руйнування більш, ніж на 30 %;
- температури склування - на 21-23 °С;
- життєздатності - в 2,5 рази;
- водостійкості - водопоглинання знизилось більш, ніж на 30 %.

Таким чином, епоксидна композиція відповідно до винаходу може бути рекомендована в як основа пластмас конструкційного призначення, що застосовуються в різних галузях машинобудування, транспорту, будівництва і енергетики. А сукупність досягнутих показників по технологічності і співвідношенню реалізованих показників модуля пружності і відносного подовження при розриві дозволяє використовувати її в умовах ефективних технологічних процесів при виготовленні високоміцних склопластикових виробів, що працюють в широкому діапазоні температур, зокрема несучих елементів об'єктів авіаційної і космічної техніки.

Джерела інформації:

1. Smrutisikha Bal et al. Dispersion an reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposite /Bulletin of Materials Science. Indian Academy of Science. - 2010. - vol. 33, № 1, P. 27-31.
2. Хвостов С.А., Рогалев А.В., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Технология получения наноструктурированных композиционных материалов /С.А. Хвостов //Ползуновский Вестник. - 2007. - № 3. - С. 162-166.
3. Wagner H.B. Controlled Boron Trifluoride Catalysis of Epoxy Polymerization /H.B. Wagner //Journal of Polymer Science. - 1957. - vol. 26. P. 329-332.
4. Билым П.А., Преждо В.В., Сергеев В.А., Неделькин В.И. Аддукты трехфтористого бора с ароматическими диаминами в качестве отвердителей эпоксидных смол /П.А. Билым II Пластические массы. - 1990. - № 10. - С. 82-84.

Таблиця 1

Компоненти	Вміст компонентів у складі запропонованої наноструктурованої композиції, мас. %			Контрольні з використанням запропонованого наноносія, мас. %	
	1	2	3	4	5
Епоксидіановий олігомер ЕД-20 ГОСТ 10587-84	57,14	56,82	56,50	57,47	56,18
Олігоєфіракрилат МГФ-9 ТУ 113-0005761643-27-92	40,00	39,77	39,55	40,23	39,32
Пірогенний діоксид кремнію Аеросил-380 ГОСТ 14922-77	0,10	0,11	0,13	0,07	0,15
Комплекс трифтористого бору з бензидином (синтезований)	1,80	2,16	2,50	1,47	2,85
Церезин 80 ГОСТ 2488-79	0,96	1,14	1,32	0,76	1,50

Таблиця 2

Властивості	Показники для складу композиції					
	Що пропонується					Відомої*
	1	2	3	4	5	
Технологічні властивості епоксидної композиції						
Життєздатність після введення наносупензії, не менше год.	120	120	120	120	96	48
Стан композиції, по закінченню 30 хв. після ультразвукової дії (визначають візуально)	однорідна	однорідна	однорідна	однорідна	однорідна	неоднорідна
Час желатинізації при 80 °С, хв.	2	2	2	2	1,5	1
Властивості блокових зразків						
Руйнуюча напруга, МПа при вигині при стисненні при розтягуванні	57 115 43	59 122 44	54 120 42	58 124 37	49 112 37	44 102 32
Відносне подовження при розриві, не менше %	1,6	1,5	1,5	1,3	1,4	1,2
Ударна в'язкість, кДж/м ²	7,8	7,9	7,4	7,0	6,9	5,2
Динамічний модуль зсуву при 20 °С, МПа	1,22	1,22	1,21	1,18	1,21	1,17
Температура склування, °С **	185	187	187	172	176	164
Водопоглинання, % ***	0,032	0,031	0,032	0,039	0,037	0,045

Примітка *) Середні значення показників відомої композиції;

**) по положенню піку tg α на температурній шкалі;

***) через добу після витримки зразка у воді.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

Наноструктурована епоксидна композиція для виготовлення епоксидного полімеру, з поліпшеною технологічністю і підвищеними фізико-механічними властивостями, що містить епоксидіановий олігомер ЕД-20 і попередньо диспергований в олігоєфіракрилаті МГФ-9, оброблений кисневим каталізатором отвердіння, наноносії з бар'єрним шаром із суміші насичених вуглеводнів, яка **відрізняється** тим, що як наноносії містить пірогенний діоксид

10

кремнію Аеросил-380, як кисневий каталізатор отвердіння містить комплекс трифтористого бору з бензидином, а як суміш насичених вуглеводнів містить Церезин-80, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

епоксидіановий олігомер ЕД-20	і6,50
олігоєфіракрилат МГФ-9	40,00-39,55
наноносій Аеросил-380	0,10-0,13
кисневий каталізатор отвердіння	1,80-2,50
суміш насичених вуглеводнів Церезин-80	0,96-1,32.

5

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

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