

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043262**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C08L 63/02</i> (2006.01) |
| 2023.05.02 | | <i>C08K 5/06</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C08K 5/09</i> (2006.01) |
| 202100292 | | <i>C08K 5/3445</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C08K 5/42</i> (2006.01) |
| 2021.12.24 | | <i>C08J 5/24</i> (2006.01) |

(54) **НИЗКОВЯЗКОЕ ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ С ВЫСОКОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ**

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| (31) RU2020143209 | (56) RU-C1-2412963 |
| (32) 2020.12.26 | EA-A2-201700613 |
| (33) RU | RU-C2-2513626 |
| (43) 2022.09.30 | WO-A1-2009127891 |

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ)" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Нелюб Владимир Александрович,
Бородулин Алексей Сергеевич,
Полежаев Александр Владимирович,
Кирейнов Алексей Валерьевич,
Солодилов Виталий Игоревич,
Петрова Туяра Валерьевна (RU)**

(57) Изобретение относится к эпоксидным связующим, используемым для изготовления композиционных материалов методами вакуумной инфузии, намотки, прессования и иными способами. Предложено эпоксидное связующее для армированных пластиков, включающее эпоксидно-диановую смолу, отвердитель, ускоритель, термопластичный модификатор и активный разбавитель. В качестве отвердителя эпоксидное связующее содержит изометилтетрагидрофталевоый ангидрид, в качестве ускорителя - 2-метилимидазол, в качестве термопластичного модификатора - полисульфон и в качестве активного разбавителя - фурфурилглицидиловый эфир. Технический результат - предложенное связующее обладает пониженной вязкостью, повышенной трещиностойкостью и теплостойкостью.

B1

043262

043262

B1

Область техники

Изобретение относится к эпоксидным связующим, используемым для изготовления композиционных материалов методами вакуумной инфузии, намотки, прессования и иными способам их производства. Композиции предназначены для изготовления армированных пластиков, которые используются для производства изделий в авиационной, аэрокосмической, машино- и судостроительной, а также других отраслях промышленности.

Уровень техники

Армированные угле- и стеклопластики на основе эпоксидных связующих нашли широкое применение в различных областях техники благодаря низкой цене, высокой теплостойкости, высоким удельным упруго-прочностным характеристикам. Однако их устойчивость к растрескиванию и ударным нагрузкам недостаточны.

Из "Уровня техники" известно эпоксидное связующее для композиционных материалов (см. патент РФ № 2327718, кл. МПК C08L 63/02, опубл. 27.06.2008), включающее эпоксидную диановую смолу, изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид, ускоритель отверждения на основе алканоламина, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Эпоксидная диановая смола	100
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	60-80
Ускоритель отверждения	1,0-2,0

Известно эпоксидное связующее для композиционных материалов (см. патент РФ № 2547506, кл. МПК C08L 63/00, опубл. 10.04.2015), включающее эпоксидно-диановую смолу, отвердитель диаминодифенилсульфон и смесь термопластичных модификаторов, состоящую из полисульфона и полиэфиримида в соотношении от 1:3 до 3:1, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Эпоксидно-диановая смола	100
Смесь термопластичных модификаторов	1-25
Диаминодифенилсульфон	35-50

Известно эпоксидное связующее для армированных пластиков (см. патент РФ № 2412963, кл. МПК C08L 63/02, опубл. 27.02.2011), которое включает (мас.ч.): эпоксидно-диановую смолу - 100; отвердитель - анилинофенолформальдегидную смолу - 70-80; 2,2'-бис-(3,5-ди-бром-4-гидроксифенил)пропан - 80-100; модификатор-феноло-поливинилацетальный клей БФ-4 - 260-320; растворитель - спирто-ацетоновую смесь (при массовом соотношении спирта и ацетона 1:1) - 80-140; дополнительно содержит электропроводящий наполнитель - углерод технический печной электропроводный - 25-40; а также графит карандашный порошок - 6-12.

Техническая проблема заключается в том, что известные эпоксидные связующие имеют высокую вязкость, которая не позволяет изготавливать полимерные композиционные материалы с высокой трещиностойкостью и теплостойкостью методами вакуумной инфузии.

Раскрытие изобретения

Техническая задача изобретения состоит в разработке связующего, которое имеет невысокую вязкость, обладает высокими значениями теплостойкости и трещиностойкости.

Технический результат заключается в получении связующего на основе смесевой композиции, обладающего высокой трещино- и теплостойкостью, а также низкой вязкостью.

Технический результат обеспечивается тем, что эпоксидное связующее для армированных пластиков включающее эпоксидно-диановую смолу, отвердитель, ускоритель, термопластичный модификатор дополнительно содержит активный разбавитель. В качестве отвердителя эпоксидное связующее содержит изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид; в качестве ускорителя содержит 2-метилимидазол; в качестве термопластичного модификатора содержит полисульфон, в качестве активного разбавителя содержит фурфурилглицидиловый эфир, при следующем соотношении компонентов, мас.% (на общее количество всех компонентов связующего):

эпоксидиановая смола	20-50
изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид	40-60
полисульфон	2-20
фурфурилглицидиловый эфир	2-30
2-метилимидазол	0,01-1,00

Осуществление изобретения

Способ производства эпоксидного связующего для армированных пластиков характеризуется тем, что в обогреваемую емкость с мешалкой загружают эпоксидиановую смолу и перемешивают при температуре 110-120°C в течение 15 мин. Затем загружают термопластичный модификатор - полисульфон, продолжают перемешивать до получения гомогенной смеси, после чего выключают нагрев и добавляют активный разбавитель-фурфурилглицидиловый эфир, перемешивают в течение 30 мин. Далее в полученную смесь вводят в качестве отвердителя изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида и ускоритель 2-метилимидазол при температуре 60-70°C.

Сущность настоящего изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1.

Способ производства эпоксидного связующего для армированных пластиков характеризуется тем, что в обогреваемую емкость (с рубашкой для наружного обогрева) с лопастной мешалкой загружают эпоксидиановую смолу и перемешивают при температуре 110°C в течение 15 мин, затем загружают полисульфон марки ПСК-1 (ТУ 6-06-46-90), продолжают перемешивать до получения гомогенной смеси, после чего выключают нагрев и добавляют активный разбавитель - фурфурилглицидиловый эфир (ТУ 6-09-5208-85), перемешивают в течение 30 мин и охлаждают до температуры 60°C. Далее в полученную смесь вводят изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ТУ 38.103149-85) и 2-метилимидазол.

При этом получают композицию со следующим качественным и количественным составом, мас. %:

эпоксидиановая смола	38,0
изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида	40,9
полисульфон ПСК-1	14,0
фурфурилглицидиловый эфир	7,0
2-метилимидазол	0,1

Пример 2.

Способ производства эпоксидного связующего для армированных пластиков характеризуется тем, что в обогреваемую емкость с мешалкой загружают эпоксидиановую смолу и перемешивают при температуре 112°C в течение 15 мин, затем загружают полисульфон марки ПСК-1 (ТУ 6-06-46-90), продолжают перемешивать до получения гомогенной смеси, после чего выключают нагрев и добавляют активный разбавитель -фурфурилглицидиловый эфир (ТУ 6-09-5208-85), перемешивают в течение 30 мин и охлаждают до температуры 65°C. Далее вводят в полученную смесь изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ТУ 38.103149-85) и 2-метилимидазол.

При этом получают композицию со следующим качественным и количественным составом, мас. %:

эпоксидиановая смола	33
изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида	40,93
полисульфон ПСК-1	13
фурфурилглицидиловый эфир	13
2-метилимидазол	0,07

Пример 3.

Способ производства эпоксидного связующего для армированных пластиков характеризуется тем, что в обогреваемую емкость с мешалкой загружают эпоксидиановую смолу и перемешивают при температуре 115°C в течение 15 мин, затем загружают полисульфон марки ПСК-1 (ТУ 6-06-46-90), продолжают перемешивать до получения гомогенной смеси, после чего выключают нагрев и добавляют активный разбавитель -фурфурилглицидиловый эфир (ТУ 6-09-5208-85), перемешивают в течение 30 мин и охлаждают до температуры 70°C. Далее вводят в полученную смесь изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ТУ 38.103149-85) и 2-метилимидазол.

При этом получают композицию со следующим качественным и количественным составом, мас. %:

эпоксидиановая смола	36
изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида	43,93
полисульфон ПСК-1	7
фурфурилглицидиловый эфир	14
2-метилимидазол	0,07

Пример 4.

Способ производства эпоксидного связующего для армированных пластиков характеризуется тем, что в обогреваемую емкость с мешалкой загружают эпоксидиановую смолу и перемешивают при температуре 120°C в течение 15 мин, затем загружают полисульфон марки ПСК-1 (ТУ 6-06-46-90), продолжают перемешивать до получения гомогенной смеси, после чего выключают нагрев и добавляют активный разбавитель -фурфурилглицидиловый эфир (ТУ 6-09-5208-85), перемешивают в течение 30 мин и охлаждают до температуры 65°C. Далее вводят в полученную смесь изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ТУ 38.103149-85) и 2-метилимидазол.

При этом получают композицию со следующим качественным и количественным составом, мас. %:

эпоксидиановая смола	31
изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид	38,94
полисульфон ПСК-1	18
фурфурилглицидиловый эфир	12
2-метилимидазол	0,06

Для оценки физико-механических свойств полученных композиций были изготовлены отвержденные образцы по следующему методу.

Гомогенную смесь заливают в емкость на 1/3 и выдерживают в вакуумном термошкафу при температуре 70-90°C в течение 30 мин. Полученное связующее выливают в силиконовые формы для получения экспериментальных образцов и отверждают по ступенчатому режиму: 2 ч при 90°C, 14 ч при 120°C.

Были измерены следующие свойства полученного в примерах 1-4 неотвержденного и отвержденного связующего (матрицы): динамическая вязкость η , температура стеклования T_g , прочность при растяжении σ_p , относительное удлинение ϵ_p , модуль упругости E_p , удельная вязкость разрушения G_{IR} .

Динамическую вязкость измеряли методом ротационной вискозиметрии на измерительной системе "конус - плоскость" в диапазоне температур от 40 до 80°C и скоростей сдвига 20-420 s^{-1} .

Температуру стеклования измеряли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и на динамическом механическом анализаторе (ДМА). Исследования методом ДСК проводили в температурном интервале от 25 до 250°C со скоростью нагрева 10 К/мин в среде аргона. Измерения с помощью ДМА проводили на образцах матриц с размерами 20×6×2 мм, скорость нагрева 1 К/мин, частота приложенной нагрузки 2 Гц.

Образцы для измерения трещиностойкости (удельная вязкость разрушения) представляли собой двутавровую балку с заданной трещиной с размером 150×20×6 мм; размер рабочей части 150×5×2 мм. Образцы на растяжение получали в виде лопаток толщиной 2 мм, шириной рабочей части 6 мм и длиной рабочей части 35 мм.

Полученные данные представлены в табл. 1-3.

Таблица 1

Динамическая вязкость связующего
при скорости сдвига 150 s^{-1}

Композиция	Температура, °C		
	40	60	80
	η , Па·с		
1	23,128	6,584	2,011
2	11,542	2,957	1,021
3	0,763	0,238	0,099
4	20,892	16,517	5,853

Таблица 2

Температура стеклования отвержденного
низковязкого эпоксидного связующего

Композиция	T_g , °C		
	ДМА		ДСК
	«Термореактивная» фаза	«Термопластичная» фаза	
1	107	155	106
2	106	158	100
3	105	155	106
4	99	160	90

Таблица 3

Физико-механические свойства связующего
заявленного изобретения

Композиция	σ_p , МПа	E_p , ГПа	ϵ_p , %	G_{IR} , кДж/м ²
1	71	3,5	2,5	0,9
2	67	3,8	2,1	0,6
3	70	3,6	2,6	1,0
4	62	3,6	2	1,2

Заявленная композиция отличается от других эпоксидных связующих тем, что в ее составе используется активный разбавитель фурфурилглицидиловый эфир, который является доступным и дешевым продуктом.

Использование для эпоксидно-полисульфонового связующего активного разбавителя фурфурилглицидилового эфира позволяет получить низковязкое высокотехнологичное связующее, пригодное для получения полимерных композиционных материалов методами вакуумной инфузии, намотки, прессования и иными методами переработки. При этом введение в эпоксидный олигомер термопластичного модификатора позволяет повысить трещиностойкость отвержденных композиций без снижения модуля упругости и температуры стеклования. Кроме этого, использование в составе эпоксиполисульфонового

связующего фурфурилглицидилового эфира положительно влияет на технологический процесс, так как фазовый распад термопластичной фазы происходит при отверждении связующего.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Эпоксидное связующее для армированных пластиков, включающее эпоксидиановую смолу, отвердитель и ускоритель, отличающееся тем, что дополнительно содержит активный разбавитель и термопластичный модификатор, при этом в качестве отвердителя эпоксидное связующее содержит изометилтетрагидрофталевый ангидрид, в качестве ускорителя - 2-метилимидазол, в качестве термопластичного модификатора содержит полисульфон, в качестве активного разбавителя содержит фурфурилглицидиловый эфир при следующем соотношении компонентов, мас. %: эпоксидиановая смола: 20-50; изометилтетрагидрофталевый ангидрид: 40-60; полисульфон: 2-20; фурфурилглицидиловый эфир: 2-30; 2-метилимидазол: 0,01-1.

