



УКРАЇНА

(19) UA (11) 53903 (13) U
(51) МПК (2009)
C09D 4/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ З МОДИФІКОВАНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

1

2

(21) u201003711

(22) 31.03.2010

(24) 25.10.2010

(46) 25.10.2010, Бюл.№ 20, 2010 р.

(72) ДОБРОТВОР ІГОР ГРИГОРОВИЧ, СТУХЛЯК ПЕТРО ДАНИЛОВИЧ, БУКЕТОВ АНДРІЙ ВІКТОРОВИЧ

(73) ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Епоксидний композит з модифікованим наповнювачем, що включає композицію, яка містить епоксидну діанову смолу, пластифікатор, поліетиленполіамін і попередньо модифікований епоксидною смолою і у подальшому термооброблений

дисперсний наповнювач, який відрізняється тим, що опромінена ультрафіолетом композиція як пластифікатор містить поліефір і ефір діетиленгліколю, а як дисперсний наповнювач - коричневий шлам і карбід бору при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

епоксидна діанова смола	100
пластифікатор:	
поліефір	8-12
ефір діетиленгліколю	8-12
поліетиленполіамін	12-14
дисперсний наповнювач:	
коричневий шлам, 63 мкм	60-80
карбід бору, 10-20 мкм	40-60.

Корисна модель відноситься до області машинобудування, може використовуватися для підвищення експлуатаційних характеристик деталей технологічного устаткування в різних галузях промисловості.

З метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей технологічного устаткування використовують полімеркомпозитні матеріали, які містять в якості зв'язувача епоксидні смоли та додатково дисперсні наповнювачі. При формуванні композитів з високими експлуатаційними характеристиками вводять дисперсні наповнювачі з достатньо великою твердістю, міцністю та корозійною тривкістю.

Відоме захисне покриття (пат. Японії № 63202624, 22.08.88 "Епоксидний матеріал для формування") містить (мас. %): розчин епоксидної смоли з твердником (новолачна фенольна смола) в присутності прискорювача тверднення- 0.05-1, що складається з трифенілфосфіну - 90 та імідазолу - 90-10. Відомий матеріал має недолік в технологічному формуванні захисного покриття на деталі складного профілю через недостатні реологічні властивості.

Відома композиція для покриттів (а. с. № 1148855, опубл. в Б.И., 1985, № 13 "Композиція для покриттів"), що містить епоксидно-діанову смолу, кислий глифталевий діефір в якості твердника і мінеральний наповнювач - карбід кременію, кварцева мука або порошок андезиту. Недоліком відомої композиції є недостатня когезійна міцність

на межі поділу фаз і не досить високі теплофізичні властивості, що прискорює втому і руйнування покриття.

Відома антикорозійна композиція (пат. Японії № 152574, 10.08.85 "Протикорозійна фарба") містить (мас. %): епоксидна смола - 100, стиролбутадієнова смола - 100, мінерал на основі гідратованого силікату Mg, гідратованої магnezії і силікату Al (100-0.1 мкм) - 0.5-50. Недоліком відомої композиції є недостатня седиментаційна стійкість наповнювача у матеріалі, що позначається на фізико-механічних властивостях покриття.

За технічною суттю найбільш близькою до епоксидного композиту, який заявляється, є композитне покриття (патент України № 22475, кл. C09D163/00, опубл. 25.04.2007, бюл. № 5 "Епоксидно-композитне покриття з модифікованим наповнювачем"), що містить: епоксидну діанову смолу, пластифікатор, поліетиленполіамін і попередньо модифікований епоксидною смолою і у подальшому термооброблений дисперсний наповнювач.

Відома композиція характеризується недостатньо високими показниками модуля пружності при згинанні матеріалу і значним термічним коефіцієнтом лінійного розширення.

В основу корисної моделі поставлено задачу поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей композитних матеріалів шляхом виконання епоксидного композита з модифікованим наповнювачем, виконаний з композиції, яка містить епоксидну діанову смолу, пластифікатор, по-

UA (19) 53903 (13) U

ліетиленполіамін і попередньо модифікований епоксидною смолою і у подальшому термооброблений дисперсний наповнювач, причому опромінена ультрафіолетом композиція в якості пластифікатора містить поліефір і ефір диетиленгліколю, а в якості дисперсного наповнювача - коричневий шлам і карбід бору при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

епоксидна діанова смола	100
пластифікатор:	
поліефір	8-12
ефір диетиленгліколю	8-12
поліетиленполіамін	12-14
дисперсний наповнювач:	
коричневий шлам, 63 мкм	60-80
карбід бору, 10-20 мкм	40-60

Як основний компонент для полімерної матриці епоксидного композита вибрано низькомолекулярну епоксидну діанову смолу ЕД-20, яка у складовому стані характеризується високими фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Для зшивання епоксидного зв'язувача використано отверджувач холодного тверднення - поліетиленполіамін (ПЕПА). Вміст отверджувача у матриці визначали на основі оптимального поєднання високих показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей з технологічністю виготовлення композиції. Введення отверджувача понад 14 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 зумовлює передчасну втому матеріалу і зниження модуля пружності при згинанні. Введення отверджувача у кількості до 12 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 призводить до неповного зшивання матриці, що суттєво збільшує термічний коефіцієнт лінійного розширення епоксидних композитів.

Формування компаунду на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20 та пластифікатора, що містить поліефір (8-12 мас. ч.) і ефір диетиленгліколю (8-12 мас. ч.) дозволяє поліпшити реологічні властивості епоксидних композицій, а також збільшити ступінь зшивання і знизити залишкові напруження у процесі експлуатації покриття.

Введення поліефіру понад 12 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 зумовлює підвищення внутрішніх напружень та зниження тиксотропних характеристик матеріалів внаслідок недостатнього зшивання компаунду. Введення поліефіру при концентраціях до 8 мас. ч. знижує міжмолекулярну взаємодію у полімерному компаунді, що погіршує його фізико-механічні властивості.

Введення ефіру диетиленгліколю при концентрації до 8 мас. ч. призводить до зменшення фізичної та хімічної взаємодії компаунду з металевою основою, а збільшення концентрації ефіру диетиленгліколю понад 12 мас. ч. зумовлює зниження когезійної міцності матеріалу, збільшення пористості композитів, що знижує їхні теплофізичні і фізико-механічні властивості.

З метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидного композита в якості дисперсного наповнювача використано частки коричневого шламу (60-80 мас. ч.) з дисперсністю 63 мкм. Коричневий шлам складається з суміші оксидів (мас. ч.): оксид заліза - 46-48, оксид алюмінію - 7-9, оксид кремнію - 12-14, оксид каль-

цію - 8-21, оксид магнію -1-2, оксид титану - 4-7, оксид ванадію - 1,5-2,5, оксид олова - 0,9-1,6, оксид барію - 0,7-1,0, інші оксиди - до 100. Введення у матеріал наповнювача до 60 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 призводить до зменшення об'єму полімеру у стані зовнішніх поверхневих шарів, при цьому когезійна міцність композита знижується. Введення коричневого шламу понад 80 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 зумовлює підвищення залишкових напружень у композиті внаслідок значної дефектності зовнішніх поверхневих шарів навколо дисперсних часток наповнювача.

З метою поліпшення когезійних властивостей епоксидного композита в якості додаткового дисперсного наповнювача використано частки карбіду бору (40-60 мас. ч.) з дисперсністю 10-20 мкм. Введення у матеріал наповнювача до 40 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 не приводить до суттєвого поліпшення когезійних властивостей матеріалу, а відповідно не забезпечує поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидного композита. Введення карбіду бору понад 60 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20 зумовлює зменшення змочування часток макромолекулами олігомера, що підвищує пористість композита і, як наслідок, зменшує його експлуатаційні характеристики.

Ультрафіолетове опромінення композиції, яка містить епоксидний олігомери, пластифікатор і модифікований дисперсний наповнювач (до введення отверджувача) забезпечує активацію макромолекул епоксидної смоли і пластифікатора, внаслідок чого утворюються вільні радикали. Такі радикали мають більшу активність і рухливість, порівняно з вихідними (неопроміненими) макромолекулами. Це сприяє їх більш активній взаємодії з активними центрами на поверхні дисперсних часток, що забезпечує збільшення когезійної міцності і, як наслідок, підвищення експлуатаційних характеристик епоксидного композита.

Таким чином, порівняно з відомими технічними рішеннями заявлений об'єкт має суттєві відмінності, а отримання позитивного ефекту зумовлено усією сукупністю властивостей компонентів.

Композицію формують і наносять на поверхню за такою технологією:

Дозування компонентів, гідродинамічне суміщення пластифікатора та епоксидної діанової смоли з підігрівом їх на водяній ванні до температури $T=323-333$ К і охолодження суміші до $T=293-303$ К, змочування епоксидною смолою основного і додаткового дисперсного наповнювача та термообробка його при температурі $T=323-333$ К протягом $\tau=1,8-2,0$ год., охолодження наповнювача до кімнатної температури, введення наповнювача у композицію, перемішування композиції, ультрафіолетове опромінення композиції, введення поліетиленполіаміну, перемішування композиції. Отриману композицію протягом 60-80 хв. наносять на попередньо обезжирену поверхню методом пневматичного розпилення. Полімеризацію покриття проводять при температурі 393-398 К протягом $\tau=2,0$ год. З метою зниження залишкових напружень у композитних матеріалах полімеризовані покриття витримують протягом $\tau=24$ годин при температурі 293 ± 3 К.

В таблиці 1 наведено приклади конкретного використання композиції: технічні рішення згідно з

заявкою, контрольні приклади прототипу, а також їхні порівняльні властивості.

Таблиця 1

Епоксидний композит з модифікованим наповнювачем

№	Компоненти	Композиція згідно з корисною моделлю			Контрольні приклади										прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Епоксидна діанова смола	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Пластифікатор:																
2	Поліефір	8	10	12	4	6	8	12	8	12	8	12	14	16	8	10	12
3	Ефір диетиленгліколю	8	10	12	4	6	10	10	12	8	10	10	14	16	-	-	-
4	Поліефіролігодіефіракрилат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	20	22
5	Поліетиленполіамін	12	13	14	8	10	14	12	12	14	13	13	16	18	12	13	14
	Дисперсний наповнювач:																
4	Коричневий шлам (модифікований), 63 мкм	60	70	80	40	50	60	80	60	80	70	70	90	100	80	90	100
5	Карбід бору (модифікований), 10-20 мкм	40	50	60	20	30	50	50	60	40	40	60	70	80	-	-	-
	Характеристики композитного матеріалу:																
1	Модуль пружності при згинанні, ГПа	3,9	3,9	4,0	3,4	3,5	3,7	3,8	3,7	3,8	3,6	3,9	3,6	3,5	2,4	2,5	2,3
2	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, К ⁻¹	2,56	2,22	2,34	2,47	2,34	2,54	2,67	2,52	2,64	2,71	2,39	2,78	2,91	5,67	6,22	6,14

Модуль пружності композитів при згинанні визначали згідно з ГОСТ 9550-81. Термічний коефіцієнт лінійного розширення композита визначали за зміною довжини зразків при зміні температури в стаціонарних умовах згідно з ГОСТ 15173-70. Довжина досліджуваних зразків складала 50±5 мм. Кількість зразків для кожної партії вибирали не менше трьох.

Як видно з таблиці оптимальний вибір інгредієнтів дозволяє порівняно з прототипом підвищити

модуль пружності при згинанні епоксикомпозитів та зменшити термічний коефіцієнт лінійного розширення композита. Крім того, низька вартість та доступність компонентів і матеріалів розробленого покриття порівняно з прототипом зумовлює більш широке його використання у промисловості для підвищення ресурсу роботи технологічного устаткування.