



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130662** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)
C08L 63/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2018 04113	(72) Винахідник(и): Леонова Наталя Геннадіївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 16.04.2018	(73) Власник(и): ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА, вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, 21021 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 26.12.2018	(74) Представник: Хаджинов Ілля Васильович
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.12.2018, Бюл.№ 24	

(54) ЕПОКСИДНИЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Епоксидний композит містить органічну складову на основі епоксидної смоли, кремнійорганічний наповнювач, сформований з тетраетоксисилану, ацетону й 0,1 н розчину нітратної кислоти та каталізатор катіонної полімеризації - 15 %-й розчин трифториду бору в діетиленгліколі. Як каталізатор епоксидної смоли використано комплекс трифториду бору з бензиламіном.

UA 130662 U

Корисна модель належить до галузі епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації, сформованих золь-гель методом. Одержані композити характеризуються підвищеною адгезією до алюмінієвого субстрату, максимальними значеннями міцності при ударі та високими значеннями ефективності антикорозійного захисту сплаву Д16, тому можуть бути використані як захисні покриття поверхонь легких металів та сплавів на їх основі від дії агресивних середовищ.

Відомі епоксидні композити, одержані при використанні дигліцидилового етеру дициклогексилпропану (EPONEX 1510) як базового компонента органічної матриці, каталізатора катіонної полімеризації - 15 %-го розчину трифториду бору в діетиленгліколі, і кремнійорганічного наповнювача, сформованого золь-гель методом з використанням тетраетоксисилану (ТЕОС), ацетону і водного розчину нітратної кислоти [1]. Недоліками даних композицій є високий вихід золь-фракції і низькі параметри термостабільності.

Альтернативним способом одержання епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації з високими показниками ефективності антикорозійного захисту є системи, в яких використовують комплекси трифториду бору з протонодорами як каталізатори полімеризації. В роботі [2] наведено склад композиційних покриттів, які складаються з 49,75-49,99 мас. % епоксидної смоли, 49,75-49,99 мас. % неорганічної складової і 0,02-0,5 мас. % детонаційного алмазу, отверджені в присутності трифториду бору. Вказані композити використано як покриття, які мають підвищену біологічну протимікробну і протизапальну активність.

За технічною суттю найбільш близьким аналогом до запропонованого епоксидного композиту є епоксидно-неорганічний композит, що містить: органічну складову, до складу якої входять дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (100 мас. %), кремнійорганічний наповнювач, сформований з тетраетоксисилану (3,75-11,51 мас. %), ацетону (3,0-9,16 мас. %) й 0,1 н розчину нітратної кислоти (0,6-1,9 мас. %) та каталізатор катіонної полімеризації - 15 %-й розчин трифториду бору в діетиленгліколі (5 мас. %) [3]. Ці композити характеризуються високим виходом золь-фракції і низькими значеннями ефективності антикорозійного захисту алюмінієвого сплаву Д16, через що обмежується можливість їх експлуатації в агресивних середовищах.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення композиційного матеріалу, який містить кремнійорганічний наповнювач сформований з тетраетоксисилану, і отверджений за механізмом катіонної полімеризації, який сприятиме підвищенню значень ефективності антикорозійного захисту поверхні сплаву Д16.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в епоксидному композиті, який містить органічну складову на основі епоксидної смоли, дисперсний кремнійорганічний наповнювач та каталізатор катіонної полімеризації - 15 %-й розчин трифториду бору в діетиленгліколі - згідно з корисною моделлю, як каталізатор полімеризації епоксидної смоли використано комплекс трифториду бору з бензиламіном, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

дигліцидиловий етер дициклогексилпропану	
каталізатор катіонної полімеризації:	83,4-89,0
комплекс трифториду бору з бензиламіном	
кремнійорганічний наповнювач:	4,17-4,45
тетраетоксисилан	3,34-6,31
ацетон	2,67-5,12
0,1 н розчин нітратної кислоти	0,54-1,0.

Як базовий компонент для полімерної матриці вибрано низькомолекулярну епоксидну смолу дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX™ RESIN 1510 - гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20), як у прототипі. Каталізатором катіонної полімеризації є комплекс трифториду бору з бензиламіном (марка УП 605/Зр, ТУ 6-10-19-57-83). Дисперсний кремнійорганічний наповнювач формували *in situ* золь-гель технологією змішуванням тетраетоксисилану з ацетоном і 0,1 н розчином нітратної кислоти. Кількість ТЕОС взята такою, щоб забезпечити вміст утвореного дисперсного наповнювача (у перерахунку на SiO₂) 1,0-2,0 % відносно маси епоксидної смоли.

Композит формують за наступним способом:

Дозування і змішування ТЕОС, ацетону й 0,1 н розчину нітратної кислоти для формування золю кремнійорганічного наповнювача, ретельне перемішування до повної гомогенізації системи. Через 24 години введення епоксидної смоли та вакуумування одержаної суміші протягом доби. Введення в системи каталізатора катіонної полімеризації, формування композитів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16 завтовшки 10 мкм і тверднення при ступінчастому температурному режимі: 100, 120, 140, 160 °С послідовно по 2 години.

Приклад конкретного виконання

Приклад 1

Для одержання композиту змішують 3,34 г ТЕОС, 2,67 г ацетону і 0,54 г 0,1 н розчину нітратної кислоти. Розчин перемішують до повної гомогенізації і залишають на 24 години. До одержаного золю додають 89,0 г епоксидної смоли EPONEX 1510, ретельно перемішують суміш і вакуумують її протягом доби, потім додають 4,45 г каталізатора катіонної полімеризації - комплекс трифториду бору з бензиламіном, ретельно перемішують і формують покриття на основі композитів завтовшки 10 мкм на поверхні алюмінієвого сплаву Д16. Тверднення проводять за наступним режимом: 100, 120, 140, 160 °С послідовно по 2 години.

Приклад 2

Композит із вмістом наповнювача 1,5 мас. % відносно маси органічної складової готують подібно до прикладу 1, при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану каталізатор катіонної полімеризації:	86,04
комплекс трифториду бору з бензиламіном кремнійорганічний наповнювач:	4,3,
тетраетоксисилан	4,9
ацетон	3,98
0,1 н розчин нітратної кислоти	0,78.

Приклад 3

Композит із вмістом наповнювача 2 мас. % відносно маси органічної складової готують подібно до прикладу 1, при наступному співвідношенні компонентів:

органічна складова:	
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану каталізатор катіонної полімеризації:	83,4
комплекс трифториду бору з бензиламіном кремнійорганічний наповнювач:	4,17,
тетраетоксисилан	6,31
ацетон	5,12
0,1 н розчин нітратної кислоти	1,0.

Вміст органічної складової такий, як у найближчому аналогу. Використання 5 мас. % каталізатору катіонної полімеризації - комплексу трифториду бору з бензиламіном, - дозволяє отримати гранично отверджений полімер. Введення невеликої кількості кремнійорганічного наповнювача (1,0-1,5 мас. %) приводить до армування епоксидної матриці дисперсними частинками SiO₂, що сприяє покращенню фізико-механічних властивостей композита, а подальше підвищення вмісту SiO₂ від 2 мас. % призводить до погіршення цих характеристик [4].

Розроблений композиційний матеріал характеризується зниженням виходу золь-фракції в 4-5 разів у порівнянні з прототипом. Це вказує на зменшення кількості топологічних дефектів у структурі епоксидної складової композитів. Крім того, композиційні матеріали мають високу адгезію до алюмінієвих сплавів, завдяки утворенню ковалентних зв'язків Si-O-Al, і стійкість до дії агресивних середовищ (концентрованих кислот і солей). Отримані композитні покриття характеризуються ефективністю антикорозійного захисту пластин понад 99 % у порівнянні з найближчим аналогом, ефективність антикорозійного захисту пластин якого, залежно від вмісту полісилоксанової складової, становить 37-75 %. Слід зазначити, що покриття на основі композитів забезпечують ефективний захист від корозії навіть без попередньої хімічної активації поверхні алюмінієвого сплаву Д16.

В таблиці наведено приклади конкретного використання композиції: запропонована композиція, контрольні приклади найближчого аналога, а також їх порівняльні властивості.

Таблиця

Показник	Епоксидний композит			Найближчий аналог		
	1,0 % SiO ₂	1,5 % SiO ₂	2,0 % SiO ₂	1,0 % SiO ₂	1,5 % SiO ₂	2,0 % SiO ₂
Вихід золь-фракції W_{sol} , %	2,7	3,9	4,8	11,2	18,7	18,9
Ефективність антикорозійного захисту сплаву Д16, η , %	99,8	99,3	99,6	36,9	74,9	24,1

5 Вихід золь-фракції композитів визначали за зміною маси плівкових зразків після екстракції
низькомолекулярних сполук органічним розчинником (карбінолом) за температури 50 °С
протягом 3 діб із багатократною заміною екстрагента. Антикорозійні властивості полімерних
покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Діб оцінювали за даними потенціодинамічних
вимірювань, які проводили з використанням потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 і
триелектродної комірки, оздобленої платиновим електродом, хлоридсрібним електродом
10 порівняння і робочим електродом - алюмінієвою пластинкою з тонким покриттям (10 мкм) на
основі полімерів і композитів або пластинкою без покриття.

Джерела інформації:

1. Устойчивость к термоокислительной деструкции композитных пленочных покрытий на
основе эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации / Н.Г. Леонова, В. М.
Михальчук, В.А. Белошенко // Вісник Донецького національного університету, Серія А:
15 Природничі науки. - 2010. - № 1. - С. 191-195.

2. Патент РФ № 2382059, пріоритет, от 21.08.2008. Композиция для получения биологически
стойкого покрытия, зарег. 20.02.2010.

3. Composite film coatings based on epoxy-polysiloxane systems of cationic polymerization and
their anticorrosion properties / LygaR.I., LeonovaN.G., Mikhal'chuk V.M. et al. // Theoretical and
20 Experimental Chemistry. - 2011. - Vol. 47, N 4. - P. 270-275.

4. Динамічні механічні властивості й структура епоксидно-полісилоксанових композитів
катионної полімеризації / Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, О.О. Бровко // Полімерний журнал. -
2014. - Т. 36, № 1. - С. 15-22.

25

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Епоксидний композит, який містить органічну складову на основі епоксидної смоли,
кремнійорганічний наповнювач, сформований з тетраетоксисилану, ацетону й 0,1 н розчину
нітратної кислоти та каталізатор катионної полімеризації - 15 %-й розчин трифториду бору в
діетиленгліколі, який **відрізняється** тим, що як каталізатор епоксидної смоли використано
30 комплекс трифториду бору з бензиламіном, при наступному співвідношенні компонентів,
органічна складова, мас. %:

дигліцидиловий етер

дициклогексилпропану 83,4-89,0

каталізатор катионної
полімеризації:

комплекс трифториду бору з
бензиламіном 4,45-4,17,
кремнійорганічний наповнювач:

тетраетоксисилан 3,34-6,31

ацетон 2,67-5,12

0,1 н розчин нітратної кислоти 0,54-1,0.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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

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