



(51) МПК
C08L 63/02 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 63/00 (2021.05); *C08K 5/06* (2021.05); *C08K 5/09* (2021.05); *C08K 5/3445* (2021.05); *C08K 5/42* (2021.05); *C08J 5/24* (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020143209, 26.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.12.2020

Дата регистрации:
05.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.12.2020

(45) Опубликовано: 05.10.2021 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

141018, Мытищи, Новомытищинский пр-кт.
47, корп. 2, кв, 102, А.В.Кирейнову

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
 БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
 УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
 ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
 УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Э.
 БАУМАНА (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 УНИВЕРСИТЕТ)" (RU),
 Полежаев Александр Владимирович (RU),
 Кирейнов Алексей Валерьевич (RU),
 Солодилов Виталий Игоревич (RU),
 Петрова Туяра Валерьевна (RU),
 Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
 Нелюб Владимир Александрович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2412963 C1, 27.02.2011. RU
 2327718 C1, 27.06.2008. RU 2455317 C1,
 10.07.2012. RU 2513626 C2, 20.04.2014. JP
 2006070266 A, 16.03.2006.

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

(57) Реферат:

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. 3 табл., 4 пр.

R U 2 7 5 6 8 0 6 C 1

R U 2 7 5 6 8 0 6 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 63/02 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08L 63/00 (2021.05); *C08K 5/06* (2021.05); *C08K 5/09* (2021.05); *C08K 5/3445* (2021.05); *C08K 5/42* (2021.05); *C08J 5/24* (2021.05)

(21)(22) Application: **2020143209, 26.12.2020**(24) Effective date for property rights:
26.12.2020Registration date:
05.10.2021

Priority:

(22) Date of filing: **26.12.2020**(45) Date of publication: **05.10.2021 Bull. № 28**

Mail address:

141018, Mytishchi, Novomytishchinskij pr-kt. 47,
korp. 2, kv. 102, A.V.Kirejnovu

(72) Inventor(s):

**Polezhaev Aleksandr Vladimirovich (RU),
Kirejnov Aleksej Valerevich (RU),
Solodilov Vitalij Igorevich (RU),
Petrova Tuyara Valerevna (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE
BYUDZHETNOE OBRAZOVATELNOE
UCHREZHDENIE VYSSHEGO
OBRAZOVANIYA "MOSKOVSKIJ
GOSUDARSTVENNYJ TEKHNICHESKIJ
UNIVERSITET IMENI N.E. BAUMANA
(NATSIONALNYJ ISSLEDOVATELSKIJ
UNIVERSITET)" (RU),
Polezhaev Aleksandr Vladimirovich (RU),
Kirejnov Aleksej Valerevich (RU),
Solodilov Vitalij Igorevich (RU),
Petrova Tuyara Valerevna (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU)**

(54) LOW-VISCOSITY EPOXY BINDER FOR REINFORCED PLASTICS WITH HIGH CRACK RESISTANCE AND HEAT RESISTANCE

(57) Abstract:

FIELD: composite materials.

SUBSTANCE: invention relates to epoxy binders used for the manufacture of composite materials by vacuum infusion, winding, pressing and other methods. An epoxy binder for reinforced plastics is proposed, including an epoxy-diane resin, a hardener, an accelerator, a thermoplastic modifier, and an active

diluent. The epoxy binder contains isomethyltetrahydrophthalic anhydride as a hardener, 2-methylimidazole as an accelerator, polysulfone as a thermoplastic modifier, and furfuryl glycidyl ether as an active diluent. EFFECT: proposed binder has reduced viscosity, increased crack resistance and heat resistance.

1 cl, 3 tbl, 4 ex

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.

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 – анилинофенолоформальдегидную 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 порошковый – 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.

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-метилтетрагидрофталевого ангидрида; 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-метилтетрагидрофталевого ангидрида | 40-60 |
| полисульфон | 2-20 |
| фурфурилглицидиловый эфир | 2-30 |
| 2-метилимидазол | 0,01-1,00 |

Способ производства эпоксидного связующего для армированных пластиков характеризуется тем, что в обогреваемую емкость с мешалкой загружают эпоксидиановую смолу и перемешивают при температуре 110–120 °С в течение 15 минут. 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 минут. Далее в полученную смесь вводят в качестве отвердителя изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида и ускоритель 2-метилимидазол при температуре 60-70 °С.

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 °С в течение 15 минут, 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 минут и охлаждают до температуры 60 °С. 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 °С в течение 15 минут, 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 минут и охлаждают до температуры 65 °С. 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 | 33 |
| изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид | 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 °С в течение 15 минут, 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 минут и охлаждают до температуры 70 °С. Далее вводят в полученную смесь изо-

метилтетрагидрофталевый ангидрид (ТУ 38.103149-85) и 2-метилимидазол.

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

| | |
|--------------------------------------|-------|
| эпоксидиановая смола | 36 |
| изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид | 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°С в течение 15 минут, 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 минут и охлаждают до температуры 65 °С. Далее вводят в полученную смесь изо-

метилтетрагидрофталевый ангидрид (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 термощкафу при температуре 70-90 °С в течение 30 мин. Полученное связующее выливают в силиконовые формы для получения экспериментальных образцов и отверждают по ступенчатому режиму: 2 часа при 90 °С, 14 часов при 120 °С.

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 °С и скоростей сдвига 20–420 с⁻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 °С со скоростью нагрева 10 К/мин в среде аргона. Измерения с помощью ДМА проводили на образцах матриц с размерами 20 мм × 6 мм × 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 таблицах 1–3.

Таблица 1

Динамическая вязкость связующего при скорости сдвига 150 с⁻¹

| Композиция | Температура, °С | | |
|------------|-----------------|--------|-------|
| | 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 , °С | | |
|------------|-------------------------|------------------------|-----|
| | ДМА | | ДСК |
| | «Терморезистивная» 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

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

(57) Формула изобретения

10 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 изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид, в качестве ускорителя - 2-метилимидазол, в качестве термопластичного модификатора

15 содержит полисульфон, в качестве активного разбавителя содержит фурфурилглицидиловый эфир при следующем соотношении компонентов, мас. %:

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

25

30

35

40

45