

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2527086

### ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012149800

Приоритет изобретения **22 ноября 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **07 июля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **22 ноября 2032 г.**

*И.о. руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*







ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012149800/05, 22.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.11.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2014 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Э.С. ЗЕЛЕНСКИЙ, РОС. ХИМ. Ж., 2001, С. 56-74. RU 2068426 С1, 27.10.1996. RU 2335515 С1, 10.10.2008. RU 2323236 С1, 27.04.2008. RU 2327718 С1, 27.06.2008. SU 519454 А1, 30.06.1976. SU 763401 А1, 15.09.1980. US 2010270664 А1, 28.10.2010

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦЗИС (для НОЦ  
НМКН)

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),  
Буянов Иван Андреевич (RU),  
Бородулин Алексей Сергеевич (RU),  
Чуднов Илья Владимирович (RU),  
Александров Ислам Александрович (RU),  
Муранов Александр Николаевич (RU),  
Полежаев Александр Владимирович (RU),  
Бессонов Иван Викторович (RU),  
Кузнецова Мария Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Московский государственный технический  
университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ  
им. Н.Э. Баумана) (RU)

(54) ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к эпоксидным композиционным связующим, используемым для производства композиционных материалов, например стеклопластиков и углепластиков, изготавливаемых методами вакуумной инфузии и RTM, широкого спектра применения, например, в авиационной, аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и других отраслях промышленности. Эпоксидное связующее для полимерных композиционных материалов включает эпоксидную диановую смолу, разбавитель и отвердитель. В качестве разбавителя используют фурфуролацетоновую смолу, а в качестве отвердителя -

триэтаноламинтитанат, при следующем соотношении компонентов связующего, мас.ч.: эпоксидная диановая смола - 100; фурфуролацетоновая смола - 5...50; триэтаноламинтитанат - 5...15. Техническим результатом изобретения является создание связующего на основе эпоксидной композиции, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками, в частности пониженной вязкостью и высокой термостойкостью, которое может быть эффективно использовано при производстве композиционных материалов, изготавливаемых методами вакуумной инфузии и RTM. 1 пр., 2 табл.

RU 2 527 086 C 2

RU 2 527 086 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012149800/05, 22.11.2012

(24) Effective date for property rights:  
22.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: 22.11.2012

(43) Application published: 27.05.2014 Bull. № 15

(45) Date of publication: 27.08.2014 Bull. № 24

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ja Baumanskaja, 5, str.1,  
MGTU im. N.Eh. Baumana, TsZIS (dlja NOTs  
NMKN)

(72) Inventor(s):

Neljub Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Bujanov Ivan Andreevich (RU),  
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),  
Chudnov Il'ja Vladimirovich (RU),  
Aleksandrov Islam Aleksandrovich (RU),  
Muranov Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Polezhaev Aleksandr Vladimirovich (RU),  
Bessonov Ivan Viktorovich (RU),  
Kuznetsova Marija Nikolaevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij  
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet imeni  
N.Eh. Baumana" (MGTU im. N.Eh. Baumana)  
(RU)

(54) **EPOXY BINDER FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to epoxy composite binders, used for production of composite materials, for instance fibreglass plastics and carbon-fibre-reinforced plastics, manufactured by methods of vacuum infusion and RTM, of wide spectrum of application, for instance in aviation, aerospace, ship-building, automobile and other branches of industry. Epoxy binder for polymer composite materials includes epoxy diene resin, diluents and hardener. As diluents used is furfural acetone resin, as hardener used is

triethanolamine titanate, with the following ratio of binder components, wt.p.: epoxy diene resin - 100; furfural acetone resin- 5...50; triethanolamine titanate- 5...15.

EFFECT: creation of binder based on epoxy composition, which possesses increased exploitation characteristics, in particular lower viscosity and high heat resistance, which can be efficiently used in production of composite materials, produced by methods of vacuum infusion and RTM.

1 ex, 2 tbl

Изобретение относится к эпоксидным композиционным связующим, используемым для производства композиционных материалов, изготавливаемых преимущественно методами вакуумной инфузии и RTM (resin transfer molding), например стеклопластиков и углепластиков широкого спектра применения, в частности, в авиационной, аэрокосмической, судостроительной, автомобильной, а также других отраслях промышленности.

Широко распространенные в настоящее время технологии производства полимерных композиционных материалов (ПКМ), такие как вакуумная инфузия или RTM, накладывают жесткие ограничения на реологические свойства используемых для их получения связующих. Вязкость таких связующих, в общем случае, не должна превышать 300...400 мПа·с. Наиболее распространенные связующие - эпоксидные смолы, имеют вязкость, на порядок превышающую эти значения. Понизить вязкость за счет повышения температуры связующего не всегда возможно, особенно в случае использования эпоксидных систем холодного отверждения. Для решения этой проблемы используют различные растворители либо активные разбавители.

Широкое использование растворителей (ацетон, спирты) является дешевым и простым приемом уменьшения вязкости, но при этом в процессе отверждения смолы растворитель испаряется, что вызывает дополнительные технологические проблемы, связанные с удалением паров растворителя, которые остаются в композиционном материале и ухудшают его физико-механические свойства.

Из уровня техники известны связующие на основе эпоксидной диановой смолы и отвердителя триэтаноламинтитаната (ТЭАТ). Подобные связующие обладают высокими механическими характеристиками и традиционно используются при создании стеклопластиков и углепластиков (Э.С.Зеленский и др., Рос.хим. ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т.XLV, №2, С.56-74). Такие связующие пригодны для получения композиционных материалов методом ручной выкладки и другими методами, в которых не требуется низкой вязкости связующего.

Известны активные разбавители, такие как глицидиловые эфиры алифатических диолов (ДЭГ), которые частично решают проблему снижения вязкости, однако их использование приводит к ухудшению механических свойств композиционного материала и его теплостойкости (Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам, Москва, Энергия, 1973. - 416 с.).

Известно эпоксидное связующее для препрегов, включающее эпоксидную диановую смолу, полифункциональную эпоксидную смолу, бромсодержащую эпоксидную диановую смолу, отвердитель - бис-N,N-(диметилкарбамидо)дифенилметан и органический растворитель - спирто-ацетоновую смесь, причем в качестве эпоксидной диановой смолы оно содержит эпоксидную диановую смолу или ее смесь с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля, а в качестве бромсодержащей эпоксидной диановой смолы - олигомерный продукт конденсации тетрабромдифенилолпропана и эпихлоргидрина молекулярной массы 600... 1500, представляющий собой смесь диглицидилового эфира тетрабромдифенилолпропана и его димера и тримера в соотношении (3...4):1:(0,2...0,8) или смесь диглицидилового эфира тетрабромдифенилолпропана, его димера и тримера с хлоргидриновым эфиром в соотношении (3...4):1:(0,2...0,8):(0,5...0,6) при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

эпоксидная диановая смола или ее смесь с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля 18...50

полифункциональная эпоксидная смола 18...60

указанная бромсодержащая эпоксидная смола 18...34  
 бис-N,N-(диметилкарбамидо)дифенилметан 3...6  
 спирто-ацетоновая смесь 70...105 (см. патент РФ №2335515, МПК C08L 63/00, C08J 5/24, B32B 27/38, опубл. 10.10.2008).

5 В результате анализа известного связующего необходимо отметить, что его ключевыми недостатками является наличие галогенсодержащей смолы, которая выделяет опасные вещества при горении, а также высокая стоимость данного компонента. Большое содержание пассивного растворителя спирто-ацетоновой смеси снижает технологичность и приводит к дополнительному порообразованию при  
 10 отверждении, что снижает качество получаемых ПКМ.

Известно эпоксидное связующее для армированных пластиков, включающее эпоксидную смолу, отвердитель - анилинофенолоформальдегидную смолу, модификатор, ускоритель отверждения и растворитель - спиртоацетоновую смесь при массовом соотношении спирта и ацетона 1:1, причем оно дополнительно содержит 2,2'-бис-(3,5-  
 15 ди-бром-4-гидроксифенил)-пропан, в качестве эпоксидной смолы - эпоксидно-диановую смолу, в качестве модификатора - уретановый форполимер и в качестве ускорителя отверждения - 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан при следующем соотношении компонентов связующего, мас.ч.:

20	эпоксидная диановая смола	100
	анилинофенолоформальдегидная смола	80...100
	2,2'-бис-(3,5-ди-бром-4-гидроксифенил)-пропан	120...140
	уретановый форполимер	50...65
	3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан	8...15
	спиртоацетоновая смесь (при массовом соотношении спирта и ацетона 1:1)	225...290

25 (см. патент РФ №2323236, МПК C08L 63/02, C08L 61/14, C08J 5/24, B32B 17/10, опубл. 27.04.2008).

В результате анализа известной композиции необходимо отметить, что она обладает сходными недостатками с предыдущей, кроме того, при использовании технологии  
 30 вакуумной инфузии для пропитки данной композицией углеволокна, летучий ацетон, присутствующий в составе в большом количестве, снижает уровень вакуума в системе, что приводит к загущению смолы и образованию непропитанных смолой фрагментов ткани, а, следовательно, отрицательно сказывается на качестве получаемого изделия.

Известно эпоксидное связующее для композиционных материалов, включающее эпоксидную диановую смолу, изометилтетрагидрофталевый ангидрид в качестве  
 35 растворителя и ускоритель отверждения (отвердитель), причем в качестве ускорителя отверждения используют алканоламин при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

40	эпоксидная диановая смола	100
	изометилтетрагидрофталевый ангидрид	60...80
	ускоритель отверждения	1,0...2,0

(см. патент РФ №2327718, МПК C08L 63/02, C08G 59/50, B32B 27/38, C07C 213/04, опубл. 27.06.2008) - наиболее близкий аналог.

45 В результате анализа известной композиции необходимо отметить, что она обладает очень высокой вязкостью даже при повышенных температурах, что резко ограничивает ее использование при технологиях вакуумной инфузии, кроме того, высокая вязкость усложняет получение продукции высокого качества.

Техническим результатом настоящего изобретения является создание связующего

на основе эпоксидной композиции, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками, в частности, пониженной вязкостью и высокой термостойкостью, которое может быть эффективно использовано при производстве композиционных материалов, изготавливаемых методами вакуумной инфузии и RTM.

5 Указанный технический результат обеспечивается тем, что в эпоксидном связующем для полимерных композиционных материалов (ПКМ), включающем эпоксидную диановую смолу, разбавитель и отвердитель, новым является то, что в качестве разбавителя используют фурфуролацетоновую смолу, а в качестве отвердителя - триэтаноламинтитанат при следующем соотношении компонентов связующего, мас.ч.:

- 10 - эпоксидная диановая смола - 100  
- фурфуролацетоновая смола - 5...50  
- триэтаноламинтитанат - 5...15.

Сущность изобретения поясняется таблицами, где: табл.1 - зависимость соотношения ДФА/ФА от условий реакции конденсации фурфурола с ацетоном (прим.: ДФА -  
15 дифурфурилиденацетон, ФА - монофурфурилиденацетон); табл.2 - зависимость вязкости эпоксидных связующих от температуры смеси.

Эпоксидное связующее для ПКМ включает эпоксидную диановую смолу, разбавитель и отвердитель. В качестве разбавителя используют фурфуролацетоновую смолу, а в качестве отвердителя - триэтаноламинтитанат. Соотношение компонентов связующего  
20 выбрано следующим образом (мас.ч.): эпоксидная диановая смола - 100; фурфуролацетоновая смола - 5...50; триэтаноламинтитанат - 5...15.

Разбавитель (фурфуролацетоновая смола) представляет собой смесь продуктов конденсации фурфурола и ацетона, полученную в водной среде при катализе щелочи NaOH. Основными продуктами реакции конденсации являются монофурфурилиденацетон  
25 (ФА), дифурфурилиденацетон (ДФА) и продукты их частичной полимеризации. Соотношение продуктов реакции зависит от соотношения реагентов, концентрации щелочи, температурного режима реакции, времени реакции и количества растворителя (воды). В табл.1 представлены соотношения между основными продуктами реакции ДФА/ФА в зависимости от условий реакции и соотношения фурфурола и ацетона.

30 Фурфуролацетоновая смола представляет собой низковязкую жидкость при соотношении ДФА/ФА от 0,5:1 до 1,25:1. Эффективность фурфуролацетоновой смолы как разбавителя зависит от ее состава. Наиболее эффективным разбавителем является продукт конденсации фурфурола и ацетона с соотношением основных продуктов реакции ДФА/ФА 1:1.

35 Фурфуролацетоновую смолу синтезировали следующим образом. В емкости, снабженной магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, к раствору 0.5 моль фурфурола и рассчитанного количества ацетона (от 1 до 1,5 мольных частей) прибавляли заранее приготовленный и охлажденный раствор щелочи NaOH так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась более чем на 5 градусов выше  
40 комнатной. Время реакции варьировалось от 2 до 7 часов в зависимости от загрузки исходных веществ. После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовывали 50% раствором серной кислоты до pH=5, водный слой отделяли, органическую фазу промывали водой до нейтральной реакции, вновь отделяли и сушили в вакууме мембранного насоса 2 ч при температуре 50°C. Соотношение продуктов реакции  
45 определяли с помощью ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Результаты экспериментов представлены в табл.1.

Исследования показали, что фурфуролацетоновая смола, содержащая в качестве основных компонентов ФА и ДФА в соотношении 1:1, снижает вязкость эпоксидной

диановой смолы марки ЭД-20 при соотношении компонентов ЭД-20/фурфуролацетоновая смола от 100/10 до 100/40 (наиболее эффективно от 100/15 до 100/30) в области температур от 25 до 75°C (наиболее эффективно от 40 до 60°C).

5 Результаты реологических исследований вязкости композиций на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и фурфуролацетоновой смолы приведены в табл.2.

Особенностью использования выбранного разбавителя (фурфуролацетоновой смолы), непосредственно влияющей на указанный технический результат, является то, что он способен при нагревании вступать в химическое взаимодействие с эпоксидной смолой и отвердителем, то есть является активным компонентом, а не пластификатором, и  
10 поэтому даже в больших количествах незначительно влияет на термостойкость эпоксидной смолы.

Применение эпоксидных смол в производстве композитных материалов довольно часто ограничено высокой вязкостью эпоксидных смол даже при относительно высокой температуре. Вязкость полимерной композиции, в общем случае, не должна превышать  
15 300...400 МПа·с. Поэтому соотношение массовых частей между эпоксидной диановой смолой и разбавителем подбирается в зависимости от требуемых технологических параметров вязкости, но не более чем 50 частей разбавителя на 100 частей эпоксидной диановой смолы. Большее количество разбавителя приводит к падению термической устойчивости композиции, а меньше 5 частей - к недостаточному уменьшению вязкости.  
20 Количество отвердителя рассчитывают на количество эпоксидной смолы, содержащейся в композиции. Количество отвердителя повышают с увеличением количества разбавителя, но не более чем до 15 частей на 100 частей эпоксидной диановой смолы. В случае добавления отвердителя в количестве, меньшем 5 частей по массе, отверждение может просто не произойти, тогда как превышение стехиометрически необходимого  
25 количества отвердителя сверх максимально указанного приводит к тому, что он остается непрореагировавшим, в результате в конечной композиции увеличивается доля низкомолекулярного вещества, которое с большой долей вероятности может вызывать определенные негативные последствия, начиная от коррозии и заканчивая увеличением хрупкости изделий.

30 Измерение вязкости смеси эпоксидной диановой смолы и разбавителя проводили следующим образом. В стакане на 250 мл в необходимых количествах смешивали эпоксидную диановую смолу и разбавитель с известным соотношением ДФА/ФА так, чтобы масса смеси составила 150 г. Было приготовлено несколько композиций, с массовой долей разбавителя от 5 до 30. Полученную композицию перемешивали с  
35 помощью механической мешалки в течение 15...20 минут, затем нагревали до 50...60°C, помещали в эксикатор и вакуумировали с помощью мембранного насоса до прекращения выделения пузырьков. Образцы смолы термостатировали с точностью 0,2°C и измеряли вязкость с помощью вискозиметра Brookfield-LV в диапазоне температур от 23 до 80°C. Результаты представлены в табл.2.

40 Выбор триэтаноламинтитаната (ТЭАТ) в качестве отвердителя объясняется тем, что, во-первых, он обеспечивает температуру стеклования отвержденной композиции до 140°C, во-вторых, он обеспечивает жизнеспособность эпоксидной смолы, содержащей отвердитель, до 72 часов при 5°C, что повышает технологичность композиции. Жизнеспособность в данном контексте означает, что после добавления отвердителя  
45 при 5°C смола может оставаться в жидко-вязком состоянии. Соответственно это и определяет технологичность. Так как если смола быстро твердеет, ее использование ограничено, и, например, можно не успеть произвести заливку. Чем дольше композиция остается твердой после добавления отвердителя, тем более технологичной она

считается).

В общем случае эпоксидную смолу готовили смешиванием эпоксидной диановой смолы с отвердителем и разбавителем механической мешалкой в течение 30 мин при 50°C. Полученную композицию вакуумировали до прекращения выделения пузырьков газа, после чего использовали в течение 24 часов для изготовления требуемых отвержденных образцов ПКМ.

Пример приготовления композиции.

В 100 г эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 вводили 14 г ТЭАТ и 30 г фурфуролацетоновой смолы и перемешивали до гомогенности с помощью механической мешалки, подогревая на водяной бане до 50°C. Полученную смесь выдерживали в вакууме мембранного насоса при температуре 50...60°C в течение 40 минут. Полученную смолу выливали в силиконовые формы и отверждали ступенчато по следующему режиму: T°C/(час)=100/2+140/2+160/2.

Полученное связующее на основе эпоксидной композиции обладает повышенными эксплуатационными характеристиками, в частности, пониженной вязкостью (см. данные табл.2) и высокой термостойкостью. Так, например, у композиции с 10 частями фурфуролацетоновой смолы температура стеклования составляла 126,3°C.

С использованием описанного выше связующего был изготовлен ПКМ. Изготовление вели по способу вакуумного инфузионного процесса в двойном пакете, описанному в патенте США US 7,413,694, опубликованного 19.08.2008 г., который предполагает укладку в пакет стопки слоев углеткани между вакуумными пленками и тканью с введением трубки для подачи смолы и откачки вакуума и герметизации пакета с помощью герметика Герлен по периметру, с последующей подачей внутрь пакета нагретой до 50°C эпоксидной диановой смолы как аналога предлагаемого эпоксидного связующего, которая постепенно пропитывала углеткань. Данный способ также предполагает после окончания пропитки нагрев до 100°C пакета для отверждения связующего с помощью нагреваемого стола и затем постотверждение в сушильном шкафу.

Для получения по данной методике полимерного композиционного материала десять отрезков углеткани марки Porcher 03257 с нитью марки TohoTenax HTA40 E13 3K размером 30 на 40 см были сложены в стопку и убраны в пакет. Связующее, содержащее 100 частей эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20, 30 частей фурфуролацетоновой смолы и 14 частей ТЭАТ, подавалось в пакет с помощью вакуума, создаваемого масляным насосом при температуре подогреваемого стола 50°C. Время инфузии составило 122 мин. Пакет был отвержден в ступенчатом температурном режиме: T°C/(час)=100/2+140/2+160/2. Термостойкость полученного ПКМ, измеренная по методу Мартенса, составляла 130°C.

Данный ПКМ, полученный с применением нового эпоксидного связующего, предполагается использовать в автомобильной и авиационной промышленности.

Таблица 1

Соотношение ацетон: фурфурол	температура, °C	время, ч	Мольный экв. воды	Концентрация NaOH, М	ДФА/ФА
1:1	70-75	4	5	1Д1	0,33
1:1	70-75	4	5	1,11	0,54
1:1.5	70-75	4	5	1,11	1,56
1:1.5	70-75	4	5	1,11	1,67
1:1	70-80	4	5	1Д1	0,71
1:1.5	Комнатная	2	41	1,36	3,81
1:1	Комнатная	2	27	1,37	0,66



1:1.25	Комнатная	2	33	1,13	1,16
1:1.25	Комнатная	2	33	1,13	1,07

Таблица 2

5	Количество частей фурфурол ацетоновой смолы на 100 частей ЭД-20	Температура, °С										
		25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	
10	0	Средняя динамическая вязкость, мПа·с	5407	4117	3497	3130	1313	920	700	643	400	213
	5		5853	5553	4400	2710	1407	957	410	310	263	127
	10		7630	5220	3857	2530	843	597	397	233	203	130
	15		5423	4837	2917	1583	963	550	360	190	143	123
	20		2517	2113	1747	1117	567	393	260	183	127	70
	25		1730	1549	1077	880	553	380	207	153	107	83
	30		1723	1477	1200	683	453	257	190	130	97	88

## Формула изобретения

15 Эпоксидное связующее для полимерных композиционных материалов, включающее эпоксидную диановую смолу, разбавитель и отвердитель, отличающееся тем, что в качестве разбавителя используют фурфуролацетоновую смолу, а в качестве отвердителя - триэтаноламинтитанат, при следующем соотношении компонентов связующего, мас.ч.:

20

эпоксидная диановая смола	100
фурфуролацетоновая смола	5...50
триэтаноламинтитанат	5...15

25

30

35

40

45