

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **24191**

(13) **С1**

(46) **2024.02.28**

(51) МПК

*C 08L 63/04* (2006.01)

*C 08J 5/24* (2006.01)

(54)

**СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕПРЕГА**

(21) Номер заявки: а 20230015

(22) 2023.01.11

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Полховский Антон Викторович; Любимов Александр Геннадьевич; Шетько Сергей Васильевич; Наркевич Анна Леонидовна; Прохорчик Сергей Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1815974 A1, 1996.

RU 2118966 C1, 1998.

KR 10-2013-0101474 A.

RU 2412963 C1, 2011.

ЛАТЫШЕВИЧ И.А. и др. Связующее для пропитки волокнистых наполнителей при производстве препрегов. Вести Национальной академии наук Беларуси, Серия химических наук, 2021, т. 57, № 2, с. 236-252.

(57)

Связующее для изготовления препрега, содержащее эпоксидно-диановую смолу ЭД-20, фенолформальдегидную смолу новолачного типа, 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол и ацетон при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

|   |            |
|---|------------|
| эпоксидно-диановая смола ЭД-20              | 38,50      |
| фенолформальдегидная смола новолачного типа | 15,0       |
| 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол         | 1,25       |
| ацетон                                      | 50,0-60,0. |

Изобретение относится к области создания полимерных термореактивных связующих для препрегов, которые могут быть использованы в качестве конструкционных и адгезионных материалов при производстве спортивного инвентаря, изделий электротехнического назначения и в других областях техники.

Изделия (составные части изделия), сформированные из препрегов, могут иметь в своем составе только препреги (структура наполнителя может быть разной), а также представлять собой конструкции, в состав которых входят слои, вкладыши, покрытия и т. п. из иных материалов. Тогда при осуществлении процесса совместного формообразования препрегов с заготовками из иных материалов необходимо учитывать технологические характеристики, особенности формообразования и совместимость для пар материалов.

Например, для спортивного инвентаря для снижения массы и (или) обеспечения требуемых характеристик жесткости и прочности используют композиты на основе стеклянных, углеродных и (или) органических волокон в комплексе с закладными элементами из древесины лиственных пород, а также с функциональными слоями и декоративными по-

# ВУ 24191 С1 2024.02.28

крытиями из термопластичных материалов (полиэтилены, акрилонитрилбутадиенстирольный пластик и другие, а также композиции на их основе).

В частности, если для формирования изделия с применением препрега на основе терморезактивного связующего требуется перевести функциональный слой на основе полиэтилена в состояние вязкотекучего расплава, а пленочный материал декоративного слоя на основе акрилонитрилбутадиенстирольного пластика перевести в состояние размягчения, то технически и экономически обоснованным является следующий режим нагрева при формообразовании:  $120 \pm 2$  °С в течение  $8 \pm 1$  мин.

Для обеспечения адгезионной связи между отдельными слоями в конструкции изделия, а также для соблюдения гигиенических требований в качестве связующего компонента в композиционных материалах используются составы на основе эпоксидной смолы.

Для обеспечения бесперебойного производства изделий с применением препрегов на основе терморезактивного связующего существует потребность в длительном периоде его хранения, в том числе при отрицательных температурах, - не менее 6 месяцев.

Известны составы эпоксидных связующих для препрегов [1], включающие эпокситрифенольную или эпоксиноволачную смолу, комплексное соединение трехфтористого бора с бензиламином, продукт взаимодействия эпоксидно-диановой смолы или смеси эпоксидно-диановых смол с соединением, выбранным из группы, включающей продукт поликонденсации гликолей с диметилтерефталатом, фенолформальдегидную смолу, бутадиенакрилонитрильный каучук или их сочетание, органический растворитель - смесь изопропилового спирта и ацетона. Связующие позволяют создавать препреги на основе стеклянных, органических и углеродных наполнителей и изделия на основе препрегов с повышенной прочностью при воздействии эксплуатационных факторов. По примеру 2 состав может отверждаться при температурах 80-170 °С.

Недостатком данного состава является продолжительность отверждения в течение 5 ч.

Известны композиции связующих для препрегов [2] на основе эпоксидной смолы, которые имеют жизнеспособность 12 месяцев при температуре от минус 5 до минус 18 °С.

Недостатком указанных связующих являются режимы отверждения: при 130 °С в течение не менее 40 мин.

Наиболее близким по составу и достигаемым результатам является следующий состав связующего для препрегов [3, пример 8], мас. ч:

|   |        |
|---|--------|
| эпоксидно-диановая смола  | 10,00  |
| тетраглицидиновое производное 3,3'-ди-хлор-4,4'-диаминодифенилметана                                      | 28,50  |
| фенолформальдегидная смола новолачного типа   | 15,00  |
| триоксипропилендиметакрилат   | 10,00  |
| 2,4,5-трис(диметиламинометил)фенолтридианат, представляющий собой ускоритель                              |        |
| 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, блокированный диоксидифенилпропаном                                  | 1,25   |
| органический растворитель (ацетон, метилэтилкетон, этиловый спирт или их смеси, взятые в соотношении 1:1) | 64,75. |

Для связующего по [3, пример 8] режим отверждения - при температуре 120 °С отверждение в течение 20 мин, жизнеспособность препрега на основе связующего 6 мес.

Недостатком данного состава связующего для препрегов является продолжительность времени отверждения 20 мин.

Технической задачей предлагаемого изобретения является создание связующего, которое в составе препрегов отверждается при температуре  $120 \pm 2$  °С в течение  $8 \pm 1$  мин.

Для решения поставленной задачи предложена композиция связующего для препрега, включающая эпоксидно-диановую смолу (на основе бисфенола А и эпихлоргидрина), фе-

# ВУ 24191 С1 2024.02.28

нолформальдегидную смолу новолачного типа, органический растворитель и ускоритель 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

|   |              |
|---|--------------|
| эпоксидно-диановая смола (ЭД-20)            | 38,50        |
| фенолформальдегидная смола новолачного типа | 15,00        |
| 2,4,6- трис-(диметиламинометил)фенол        | 1,25         |
| органический растворитель (ацетон)          | 50,00-60,00. |

В табл. 1 приведены составы предлагаемого связующего и прототипа.

Таблица 1

## Состав связующего

| Наименование компонента  | Состав, мас. ч./наименование или марка компонента |          |
|--|---|----------|
|  | предлагаемый состав                               | прототип |
| Эпоксидно-диановая смола   | 38,50/ЭД-20                                       | 10,00    |
| Тетраглицидиловое производное 3,3-ди-хлор-4,4-диаминодифенилметана | -   | 28,50    |
| Фенолформальдегидная смола новолачного типа                        | 15,00   | 15,00    |
| Органический растворитель  | 50,00-60,00/ацетон                                | 64,75    |
| Триоксипропилендиметакрилат  | -   | 10,00    |
| 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол-тридианат                      | -   | 1,25     |
| 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол                                | 1,25  | -        |

В предлагаемом связующем в качестве основы используются эпоксидно-диановая смола и фенолформальдегидная смола новолачного типа.

Фенолформальдегидная смола новолачного типа для получения предлагаемого связующего представляет собой порошок.

В связующем в качестве органического растворителя для гомогенизации смол используется ацетон.

Смешивание смол с растворителем (ацетоном) и их растворение (гомогенизация) проводится при нормальных условиях.

В связующем в качестве ускорителя используется 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол.

Ускоритель 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол вводят после растворения (гомогенизации) смол связующего в органическом растворителе (ацетоне).

Предлагаемое связующее в исходном состоянии - низковязкая жидкость желтоватого цвета.

Из предлагаемого связующего препрег получают по растворной технологии.

В качестве наполнителя в препреге на основе предлагаемого связующего может быть применен стеклянный, углеродный или органический наполнитель в виде нитей, жгутов, лент, тканей, холстов и их сочетания.

Органический растворитель после пропитки наполнителя предлагаемым связующим удаляется из препрега путем сушки.

Содержание предлагаемого связующего в препреге после удаления органического растворителя может составлять от 35 до 85 мас. % в зависимости от вида наполнителя, его природы и исходной пористости.

Для хранения препрега на основе предлагаемого связующего используют разделительную пленку, инертную к компонентам связующего.

Формообразование из препрега на основе предлагаемого связующего осуществляется путем раскроя и укладки или сборки пакета в формообразующей оснастке с последующим уплотнением под давлением (прессованием) при температуре отверждения связующего.

Режимы отверждения предлагаемого связующего в препреге представлены в табл. 2.

## Характеристики связующего в составе препрега

| Наименование параметра                    | Предлагаемый состав | Прототип |
|---|---------------------|----------|
| Температура отверждения, °С               | 120±2               | 120      |
| Время отверждения, мин                    | 8±1                 | 20       |
| Жизнеспособность препрега, мес., не менее | 10                  | 6        |

Таким образом, предлагаемый состав связующего для препрега обеспечивает требуемый технический результат: связующее в составе препрега отверждается при температуре  $120 \pm 2$  °С в течение  $8 \pm 1$  мин, а также повысилась жизнеспособность препрега на основе предлагаемого связующего - не менее 10 мес.

### Пример осуществления изобретения.

Приготовление связующего. Для синтеза фенолформальдегидной смолы новолачного типа применяли фенол (ГОСТ 23519-93), формалин 37%-ный (ГОСТ 1625-2016) и соляную кислоту (ГОСТ 857-95) в соотношении 200:142:0,5 мас. ч. По завершении синтеза и после охлаждения фенолформальдегидной смолы измельчали ее в порошок с размером частиц не более 0,5 мм. В сухой реактор при нормальных условиях помещали 15,00 мас. ч. полученного порошка фенолформальдегидной смолы. В отдельной емкости при нормальных условиях производили смешивание 38,50 мас. ч. эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и 60,00 мас. ч. ацетона (ГОСТ 2768-84). Полученную смесь вливали в реактор с порошком фенолформальдегидной смолы и производили гомогенизацию смол до полного растворения порошка фенолформальдегидной смолы. В раствор смол вводили 1,25 мас. ч. 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол (УП-606/2, ТУ У 6-00209817.035-96).

Получение препрегов на основе предлагаемого связующего. Из полученного связующего изготавливали препреги путем пропитки наполнителя через систему валков, в том числе отжимных, с последующей сушкой при температуре 70-80 °С до полного удаления ацетона из связующего. Полученные ленты препрегов сматывали в рулон с применением разделительной пленки из полипропилена. В качестве наполнителей использованы:

однонаправленная стеклянная лента на основе ровингов стеклянных ЕС 16 1200-52С (ГОСТ 17139-2000) шириной 40 мм - 60 мас. %;

нетканое полотно (ТУ 23.14.12-001-21387523-2020) шириной 140 мм на основе хаотически распределенных в плоскости рубленых стеклянных волокон - 15 мас. %.

Получение изделия с применением препрега на основе предлагаемого связующего. Габаритные размеры изделия: длина - 1,8 м; поперечное сечение - 20 × 40 мм. На вкладыш из древесины осины с полимерными вставками на основе акрилонитрилбутадиенстирольного пластика укладывали препрег на основе однонаправленной стеклянной ленты. Полученную слоистую заготовку оборачивали с нахлестом препрегом на основе нетканого полотна. В нижнюю полуформу укладывали полосу на основе полиэтилена, образуя поверхность одной из граней изделия. Затем на полосу укладывали обернутую заготовку. Обернутую заготовку накрывали пленкой на основе акрилонитрилбутадиенстирола и метилметакрилата, образуя поверхность трех остальных граней. Закрывали полученный пакет верхней полуформой. Прессование осуществляли при давлении на форму 1 МПа. Скорость набора температуры от 20-10 °С/мин, выдержка при температуре  $120 + 2$  °С в течение  $8 \pm 1$  мин, охлаждение до 20 °С в течение 10 мин. Изделие кондиционировали перед испытанием в течение 2 сут.

Испытания изделия. Производили испытание изделия на изгиб при статическом режиме до разрушения и при динамическом режиме нагружения согласно требованиям к изделию. Расслоения между функциональными слоями отсутствовали.

По результатам изготовления связующего, препрегов на его основе, изделия с использованием препрегов и испытания изделия установлено, что предлагаемый состав связующего

# BY 24191 C1 2024.02.28

шего также обеспечивает следующий комплекс свойств связующего, препрегов на его основе и изделий, полученных с применением таких препрегов:

динамическая вязкость связующего в исходной композиции 20 °С - не более 0,5 Па·с;

эластичность препрега на основе предлагаемого связующего достаточна для формирования минимального радиуса изгиба 3 мм без проявлений хрупких повреждений;

при температуре  $20 \pm 5$  °С обеспечивается достаточная липкость связующего на поверхности препрега (после удаления органического растворителя) для объединения слоев препрега между собой, с поверхностью из древесины лиственных пород и термопластичных материалов (на основе полиэтиленов, акрилонитрилбутадиенстирольного пластика) при сборке пакета для формования изделия, а проникновение связующего в пористые материалы отсутствует;

жизнеспособность препрега на основе предлагаемого связующего при температуре не выше минус 20 °С - в течение не менее 10 мес.; при температуре не выше 25 °С - не менее 3 сут.;

достаточная текучесть связующего (после удаления органического растворителя) препрега при температуре отверждения проявилась при заполнения пустот между слоями препрега, прилегающими слоями из иных материалов и формообразующей поверхностью оснастки;

обеспечивается адгезия связующего (после удаления органического растворителя и после отверждения связующего) в составе препрега к наполнителю, древесине лиственных пород, к композициям на основе полиэтиленов, акрилонитрилбутадиенстирольного пластика, в том числе после циклического механического воздействия на готовое изделие на основе препрега с применением предлагаемого связующего.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что компонентный состав значительно упрощен по сравнению с прототипом, что снижает как время приготовления связующего, так и затраты на его приготовление.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что по сравнению с прототипом значительно сокращается время отверждения - до  $8 \pm 1$  мин, что, во-первых, исключает возникновение нежелательных процессов с термопластичными материалами, которые могут входить в состав изделий, в которых применяется препрег на основе предлагаемого связующего, и, во-вторых, сократит время цикла и энергетические затраты на его осуществление.

Источники информации:

1. RU 2307136 C1, 2006.
2. RU 2420547 C2, 2006.
3. SU 1815974 A1 (прототип).