



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 184 128** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **C 08 L 63/00, C 08 K 5/00, B 32 B 17/10// (C 08 L 63/00, 63:02, 63:04), (C 08 K 5/00, 5:05, 5:07, 5:18)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000112828/04, 24.05.2000
(24) Дата начала действия патента: 24.05.2000
(46) Дата публикации: 27.06.2002
(56) Ссылки: SU 761497 A, 07.09.1980. SU 1462773 A1, 30.06.1994. SU 1115915 A, 30.09.1984. ЛАПИЦКИЙ В.А. и др. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. - Киев: Наукова Думка, 1986, с.49.
(98) Адрес для переписки:
107005, Москва, ул. Радио, 17, ГП "ВИАМ",
Ген.директору Е.Н.Каблову

(71) Заявитель:
Государственное предприятие "Всероссийский институт авиационных материалов"
(72) Изобретатель: Машинская Г.П.,
Волошинова Р.З., Гуняев Г.М., Фадеева В.М.,
Минаков В.Т., Раскин Ю.Е., Дятлов М.А.,
Алексашин В.М.
(73) Патентообладатель:
Государственное предприятие "Всероссийский институт авиационных материалов"

(54) ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, ПРЕПРЕГ НА ЕГО ОСНОВЕ И ИЗДЕЛИЕ, ВЫПОЛНЕННОЕ ИЗ ПРЕПРЕГА

(57)
Изобретение относится к области создания высокопрочных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных связующих, которые могут быть использованы в машино-, судостроении, авиационной промышленности и других областях техники. Связующее содержит, мас. %: триглицидилпроизводное парааминофенола марки ЭАФ 12,8-15,0, полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолоформальдегидного новолака марки УП-643 19,0-23,0, продукт взаимодействия дифенилолпропана с эпихлоргидрином марки Диапласт 0,6-3,0, отвердитель

4,4'-диаминодифенилсульфон 10,0-16,0, смесь изопропилового или этилового спирта 17,2-23,0 и ацетона 25,8-34,6. На основе указанного связующего (30-42 мас.%) и волокнистого наполнителя (58-70 мас.%) получают препрег. Последний путем формования перерабатывают в изделие. Изобретение позволяет получить препрег с улучшенными эластичностью, липкостью, текучестью, сохраняющимися после многократного прогрева при 110-130°C, на основе которого формируют изделия сложной конфигурации, двойной кривизны по бесклеевой технологии. 3 с. и 1 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2 184 128 C2

RU 2 184 128 C2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 184 128** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.⁷ **C 08 L 63/00, C 08 K 5/00, B
32 B 17/10//(C 08 L 63/00, 63:02,
63:04), (C 08 K 5/00, 5:05, 5:07,
5:18)**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000112828/04, 24.05.2000
(24) Effective date for property rights: 24.05.2000
(46) Date of publication: 27.06.2002
(98) Mail address:
107005, Moskva, ul. Radio, 17, GP "VIAM",
Gen.direktoru E.N.Kablovu

(71) Applicant:
Gosudarstvennoe predpriyatje "Vserossijskij
institut aviatsionnykh materialov"
(72) Inventor: Mashinskaja G.P.,
Voloshinova R.Z., Gunjaev G.M., Fadeeva
V.M., Minakov V.T., Raskin Ju.E., Djatlov
M.A., Aleksashin V.M.
(73) Proprietor:
Gosudarstvennoe predpriyatje "Vserossijskij
institut aviatsionnykh materialov"

(54) EPOXIDE BINDER, PREPREG BASED THEREON, AND PRODUCT PREPARED FROM PREPREG

(57) Abstract:

FIELD: composites. SUBSTANCE: invention aims at developing high-strength composites based on fibrous fillers and epoxide binders, which can be used mechanical engineering, shipbuilding, and so on. Binder contains, wt. %: triglycidyl derivative of p-aminophenol, 12.8-15.0; polyglycidyl derivative of low-molecular phenol-formaldehyde novolac, 19.0-23.0; diphenylolpropane/epichlorohydrin (trademark Diaplast) interaction product, 0.6- 3.0;

4,4'-diaminodiphenylsulfon (hardener), 10.0-16.0; mixture of isopropyl alcohol, 17.2-23.0; and acetone, 25.8-34.6. Prepreg is prepared by combining 30-42% binder and 58-70% fibrous filler. Prepreg is further molded to give product. Said invention allows manufacturing products with complex configuration and double curvature using adhesive-free technology. EFFECT: improved elasticity, stickiness, and flowability of prepreg retained after repetitive heating at 110-130 C. 4 cl, 3 tbl, 6 ex

RU 2 184 128 C2

RU 2 184 128 C2

Изобретение относится к области создания высокопрочных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных связующих, которые могут быть использованы в машино- и судостроении, авиационной промышленности и других областях техники.

Известен препрег, включающий тетраглицидиловый эфир 4,4'-диамино-, 3,3'-дихлордифенилметана, диаминодифенилсульфон в качестве отвердителя и волокнистый наполнитель, отличающийся повышенной жизнеспособностью, а также высокой прочностью пластика на его основе при комнатной и повышенной температурах (патент РФ 1462773, С 08 J 5/24).

Недостатком препрега является быстрое и необратимое нарастание его жесткости в течение первого часа выдержки при 110-130 °С, обусловленное высокой скоростью гелеобразования, что делает невозможным проведение многоциклового формования, необходимого при изготовлении многослойных деталей сложной конфигурации.

Известен стеклопластик (авторское свидетельство СССР 1115919, В 32 В 17/04), содержащий эпоксидиановую смолу, эпоксидированный новолак и технический диглицидиловый эфир диэтиленгликоля; в качестве отверждающей системы - ароматический полиамин. Данная эпоксидная система не обеспечивает получения теплостойкого, высокопрочного композиционного материала. Кроме того, невозможно осуществить технологию многоциклового формования для изготовления деталей сложной конфигурации.

Наиболее близким по составу к заявляемому, принятым за прототип (авторское свидетельство СССР 761497, С 08 J 5/24), является препрег, включающий стекловолокнистый наполнитель и связующее - эпоксидную смолу (диглицидиловый эфир ортофталевой кислоты) с отвердителем, отличающийся тем, что в качестве эпоксидной смолы он содержит триглицидилпарааминофенол, а в качестве отвердителя - смесь 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, N-3-хлор-4-аминобензил-(2'-хлоранилина) и 2,4-бис-3-хлор-(4'-аминобензил)-6-хлоранилина, взятых в соотношении от 5:20:50 до 40:20:60 соответственно при следующем соотношении компонентов, вес. ч.:

Триглицидилпарааминофенол - 5,0-95,0
Диглицидиловый эфир ортофталевой кислоты - 5,0-95,0

Отвердитель - 53,5-113,5

Стекловолокнистый наполнитель - 100-900

Недостатком связующего и препрега на его основе является невозможность осуществления многоциклового формования для изготовления многослойных деталей сложной конфигурации и двойной кривизны вследствие быстрого нарастания его жесткости (до 80% за 1 ч выдержки при 130 °С). Стеклопластик, полученный из препрега, не выдерживает воздействия высоких температур (до 200°С).

Технической задачей изобретения является создание связующего и высокотехнологичного долгоживущего

препрега на его основе для изготовления многослойных деталей сложной конфигурации, двойной кривизны, изделий трехслойной сотовой конструкции бесклеевым методом и намоточных изделий из композиционных материалов. Препрег должен приобретать жесткость, сохраняя при этом пластичность, текучесть, липкость, существенно влияющие на дальнейшую его переработку, и должен обеспечивать композиционным материалам на его основе высокие прочностные характеристики, теплостойкость до 200°С и стойкость при воздействии климатических факторов.

Для решения поставленной задачи предложено эпоксидное связующее для препрега, включающее триглицидилпроизводное парааминофенола марки "ЭАФ" и отвердитель, отличающееся тем, что в качестве отвердителя оно содержит 4,4'-диаминодифенилсульфон и дополнительно содержит полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолоформальдегидного новолака марки "УП-643", продукт взаимодействия дифенилол-пропана с эпихлоргидрином марки "Диапласт" и смесь изопропилового или этилового спирта и ацетона в качестве растворителя, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Триглицидилпроизводное парааминофенола марки "ЭАФ" ТУ 6-22-04872-688-367-95 - 12,8-15,0

Полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолоформальдегидного новолака марки "УП-643" ТУ 6-05-1585-89 - 19,0-23,0

Продукт взаимодействия дифенилолпропана с эпихлоргидрином марки "Диапласт" ТУ 2225-386-04872688-97 - 0,6-3,0
4,4'-Диаминодифенилсульфон ТУ 6-14-17-95 - 10,0-16,0

Спирт изопропиловый ГОСТ 9805-84 или этиловый ГОСТ 18300-87 - 17,2-23,0

Ацетон ГОСТ 2768-84 - 25,8-34,6
препрег, содержащий эпоксидное связующее и волокнистый наполнитель, отличающийся тем, что в качестве эпоксидного связующего он содержит связующее по п.1, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Эпоксидное связующее - 30,0-42,0

Волокнистый наполнитель - 58,0-70,0

Предложен препрег, отличающийся тем, что в качестве волокнистого наполнителя используют стеклянные, углеродные или органические жгуты, ленты, ткани или нити.

Изделие, полученное путем формования препрега.

Введение эпоксидных смол марок УП-643 и диапласта в состав связующего значительно улучшает технологические свойства препрега при его переработке, необходимые при изготовлении деталей сложной конфигурации и бесклеевых трехслойных сотовых конструкций.

Эпоксидная смола УП-643 представляет собой полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолоформальдегидного новолака. Эпоксидная смола ЭАФ - триглицидилпроизводное парааминофенола, относительная молекулярная масса 277,32.

Эпоксидная смола диапласт - продукт

взаимодействия дифенилолпропана с эпихлоргидрином. Молекулярная масса $(35 \pm 5) \cdot 10^3$. Эмпирическая формула $(C_{18}H_{19}O_2)_n OH$ ($n=110-150$).

Эпоксидные смолы УП-643 и ЭАФ различной функциональности, последовательно вступающие в реакцию полимеризации, в сочетании с отвердителем и наполнителем обеспечивают постепенное нарастание вязкости связующего и жесткости препрега при 110-130°C в течение 1-3 ч. При этом можно проводить изготовление многослойных деталей, многократно останавливая режим формования (до 10 раз) с выдержкой препрега при 110-130°C и охлаждая его до комнатной температуры.

Введение в состав связующего диаласта улучшает технологические свойства препрега при переработке: повышаются его эластичность, технологическая липкость, пластичность.

Сочетание диаласта со смолами УП-643 и ЭАФ обеспечивает стабильность технологических свойств связующего и препрега при нагревании до 110-130°C.

Введение в композицию связующего отвердителя 4,4' ДАДФС дает возможность получать на его основе композиционные материалы с высокой теплостойкостью. Прочностные характеристики композиционных материалов на основе заявляемого связующего и препрега с использованием этих смол и отвердителя повышаются, обеспечивая более высокую эксплуатационную надежность изготовленным из них изделиям как при повышенных температурах (до 200°C), так и при воздействии климатических факторов.

Использование в качестве наполнителя стеклянных или органических нитей обеспечивает получение высокотехнологичных однонаправленных препрегов для намотки высокопрочных изделий.

Пример 1. Изготовление плоских плит.

Эпоксидные смолы (УП-643, ЭАФ, диаласт) и отвердитель 4,4' ДАДФС последовательно вводят в спиртоацетоновую смесь при перемешивании в количестве, приведенном в табл. 1 (пример 1), до полного растворения. Полученный раствор связующего должен быть прозрачным. Раствор связующего наносят на стеклоткань Т-10-80, сушат (содержание связующего в препреге 30%, табл. 2, пример 1). Подготовленный препрег прессуют по режиму: 130°C - 3 ч, через 45 мин дают давление $P_{уд} = 5 \text{ кг/см}^2$, затем повышают температуру до 150°C, выдерживают 3 ч, повышают температуру до 175°C и выдерживают в течение 1,5 ч.

Пример 2. Изготовление многослойных деталей сложной конфигурации.

Приготовление связующего - по примеру 1.

Раствор связующего наносят на ткань СВМ арт.56313, сушат при комнатной температуре. Содержание связующего в препреге - 30% (табл. 2, пример 2). На предварительно подготовленную поверхность пресс-формы выкладывают первые слои препрега, нагревают при 110-130°C в течение 30 мин, охлаждают, затем последовательно

выкладывают остальные слои.

Деталь формируют в автоклаве по режиму, указанному для прессования в примере 1.

Пример 3. Изготовление многослойных деталей сложной конфигурации

5 Приготовление связующего и получение препрега - по примеру 1. Соотношение компонентов - по примеру 2 (табл. 1).

10 Раствор связующего наносят на ленту углеродную ЛУ-П-0,1. После сушки содержание связующего в препреге - 37% (пример 3, табл.2).

Изготовление детали из препрега - по примеру 2.

Пример 4. Изготовление трехслойных сотовых конструкций.

15 Приготовление связующего и препрега - по примеру 3. Наполнитель - лента углеродная ЭЛУР-П-0,1.

20 На поверхность сотового заполнителя с обеих сторон выкладывают слои препрега и прикатывают их к сотовому заполнителю. Отверждение - в автоклаве по режиму, приведенному в примере 1.

Пример 5. Изготовление намоточных изделий.

25 Приготовление связующего - по примеру 1, соотношение компонентов в связующем приведено в табл. 1 (пример 2).

30 Раствором связующего пропитывают жгут углеродный (ТУ 6-064-152-87). Сушку осуществляют при 70 °С. Содержание связующего в препреге - 37%. Сформированную ленту наматывают на оправку для последующей установки на станок.

Намотку изделий осуществляют на намоточном станке.

35 Формование намоточного изделия проводят по режиму, указанному в примере 1.

Пример 6. Изготовление намоточных изделий.

Приготовление связующего по примеру 1. Соотношение компонентов в связующем - по примеру 3 (табл. 1).

40 Наполнитель - жгут СВМ. Изготовление препрега, намотку и формование изделия осуществляют по примеру 5. Содержание связующего в препреге 42% (табл. 2).

Пример 7. Изготовление намоточных изделий.

45 Аналогично примеру 6. Наполнитель - нить стеклянная ВМПС 8-8.1.2.14.

Пример 8. Изготовление намоточных изделий.

50 Аналогично примеру 6. Наполнитель - нить СВМ.

В табл. 1 приведены составы заявляемого связующего по примерам 1-3 и связующего - прототипа по примеру 4.

55 В табл. 2 приведены составы заявляемого препрега по примерам 1 - 8 и препрега - прототипа по примеру 9. В состав препрегов по примерам 1 - 2 включено связующее по примеру 1 (табл. 1). В состав препрегов по примерам 3-5 включено связующее по примеру 2 (табл. 1). Составы препрегов по примерам 6-8 содержат связующее по примеру 3 (табл. 1).

60 В табл. 3 представлены свойства препрегов и изделий на их основе по составам примеров 1-8 в сравнении с прототипом по примеру 9, причем в примере 1 и примере 9 взяты аналогичные наполнители.

Из приведенных данных следует, что

заявляемые связующее и препрег на его основе обладают улучшенными технологическими свойствами, позволяющими осуществлять многоцикловое предварительное формование при 110-130 °С. Нарастание относительной жесткости препрега после 2-часовой выдержки при 130°С составляет ~12%; через 3 ч ~40%. При такой жесткости препрег сохраняет достаточную липкость, эластичность, способность к качественному формованию деталей сложной конфигурации и двойной кривизны, а также сотовых конструкций.

Для препрега - прототипа нарастание относительной жесткости происходит резко и необратимо. За 1 ч нагрева увеличение относительной жесткости составляет 80% от максимальной. Препрег при этом полностью утрачивает свои технологические свойства и не пригоден для дальнейшей переработки, к осуществлению многоциклового формования.

Разрушающее напряжение при сдвиге и изгибе при 150°С пластика на основе ткани Т-10-80 и заявляемого связующего в 2 раза выше по сравнению с прототипом.

Жизнеспособность препрега у сравниваемых материалов выше в 1,7 раза.

Заявляемый препрег на основе эпоксидного связующего обладает улучшенными технологическими свойствами - эластичностью, липкостью, текучестью, сохраняющимися после многоциклового (до 10 раз) предварительного прогрева при температурах 110-130°С с последующим охлаждением до комнатной температуры. Препрег на основе эпоксидного связующего позволяет получать многослойные изделия сложной конфигурации, двойной кривизны, изделия трехслойной сотовой конструкции по бесклеевой технологии, а также намоточные изделия.

Формула изобретения:

5 1. Эпоксидное связующее для препрега, включающее триглицидилпроизводное парааминофенола марки ЭАФ и отвердитель, отличающееся тем, что в качестве отвердителя оно содержит 4,4'-диаминодифенилсульфон и дополнительно содержит полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолоформальдегидного новолака марки УП-643, продукт взаимодействия

10 дифенилолпропана с эпихлоргидрином марки Диапласт и смесь изопропилового или этилового спирта и ацетона в качестве растворителя при следующем соотношении компонентов, мас. %:

15 Триглицидилпроизводное парааминофенола марки ЭАФ - 12,8 - 15,0
Полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолоформальдегидного новолака марки УП-643 - 19,0 - 23,0

20 Продукт взаимодействия дифенилолпропана с эпихлоргидрином марки Диапласт - 0,6 - 3,0

4,4'-Диаминодифенилсульфон - 10,0 - 16,0
Спирт изопропиловый или этиловый - 17,2 - 23,0

25 Ацетон - 25,8 - 34,6

2. Препрег, содержащий эпоксидное связующее и волокнистый наполнитель, отличающийся тем, что в качестве эпоксидного связующего он содержит связующее по п. 1 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

30 Эпоксидное связующее - 30,0 - 42,0
Волокнистый наполнитель - 58,0 - 70,0

3. Препрег по п. 2, отличающийся тем, что в качестве волокнистого наполнителя он содержит стеклянные, углеродные или органические жгуты, ленты, ткани или нити.

35 4. Изделие, полученное путем формования препрега по пп. 2 и 3.

40

45

50

55

60

Таблица 1
 Составы заявляемого связующего для препрега по примерам 1 - 3 и связующего - прототипа по примеру 4*

№ примера	Состав, мас. %							
	Смолы			Отвердители		Растворители		
	ЭАФ (триглицидиловый эфир пара-аминофенола)	УП-643	Дианласт	Диглицидиловый эфир ортофталевой кислоты	4,4'-ДАДФС	Полиамин-х	Спирт изопропиловый или этиловый	Ацетон
1	15,0	23,0	3,0	-	16,0	-	17,2	25,8
2	12,8	19,0	0,6	-	10,0	-	23,0	34,6
3	13,5	20,2	2,7	-	13,6	-	20,0	30,0
4	95,0	-	-	5,0	-	113	-	-

* Состав связующего - прототипа по примеру 4 приведён в весовых частях.

Таблица 2

Составы заявляемого препрега по примерам 1 - 8 и препрега - прототипа* по примеру 3

№ примера	С о с т а в , м а с . %													
	связующее	Н а п о л н и т е л ь									Ж г у т	Н и т ь		
		Т к а н ь			Л е н т а у г л е р о д н а я			У г л е р о д н ы й						
Стекло Т-10-80 ГОСТ 19170-73	Стекло УТС-0,22	СВМ арт.56313 ТУ 17 РСФСР 62-9575-80	ЛУ-П-0,1 ТУ 6-06-481-85	ЭЛУР П-0,1 ТУ 6-06-486-86	Углеродный ТУ 6-064-152-87	СВМ ТУ6-06-112-84	стеклянная ВМПС 8-8×1×2-14 ТУ6-09-1380-76	СВМ ТУ 6-12-1018165-440-83						
1	30	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	30	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	37	-	-	63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	37	-	-	-	-	63	-	-	-	-	-	-	-	-
5	37	-	-	-	-	-	-	63	-	-	-	-	-	-
6	42	-	-	-	-	-	-	-	-	58	-	-	-	-
7	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58	-	-
8	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58
9	100	-	235	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Состав препрега - прототипа по примеру 3 приведён в весовых частях.

Таблица 3

Свойства препрегов и композиционных материалов на их основе по составам примеров 1-8 в сравнении с прототипом (пример 9)

№ при- мера	Наименование свойств									
	Относительная жёсткость препрега при 130 °С, %			Разрушающее напряжение при сдвиге, кгс/мм ²		Разрушающее напряжение при изгибе, кгс/мм ²		Жизнеспособность		
	Выдержка при 130 °С			20 °С	150 °С	20 °С	150 °С	препрега, сутки		
	1 ч	2 ч	3 ч							
1	7	12	42	6,5	5,2	105	80	120		
2	8	11	40	4,8	3,5	51	41	45		
3	8	11	42	7,5	6,0	134	130	90		
4	8	11	40	7,5	6,2	140	132	90		
5	7	12	40	8,0	6,0	208	177	90		
6	7	12	41	5,5	3,9	76	53	40		
7	7	12	41	4,0	3,0	80	60	120		
8	8	12	40	5,5	4,0	80	56	45		
9	80	-	-	6,3	2,5	105	40	70		