

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014128825/05, 15.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.07.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2016 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 10.03.2016 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU260164 A1 22.12.1969. RU32784 U1
27.09.2003. SU701785 A1 05.12.1979.
WO2005058564 A2 30.06.2005. US20050136761
A2 30.06.2005. EP2423357 A2 29.02.2012.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, Директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Барелко Виктор Владимирович (RU),
Кириухин Дмитрий Павлович (RU),
Куш Павел Прокофьевич (RU),
Кичигина Галина Анатольевна (RU),
Дорохов Виктор Григорьевич (RU),
Быков Леонид Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)(54) СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО
ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, преимущественно к производству стеклополимерных композиционных материалов. Стеклополимерный композиционный материал содержит стеклотканевый наполнитель, пропитанный политетрафторэтиленом. Содержание равномерно распределенного по объему политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе составляет от 5 до 10 мас.%. Длина цепи молекул политетрафторэтилена составляет от 10 до 50, а размер кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе составляет от 10 до 1500 нанометров. Способ изготовления стеклополимерного композиционного материала заключается в том, что стеклотканевый наполнитель пропитывают раствором политетрафторэтилена и затем пропитанный стеклотканевый наполнитель сушат от растворителя. В качестве раствора

политетрафторэтилена используют раствор теломера тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне, или этилацетате, или хлористом бутиле, или пентафторхлорбензоле при содержании теломера от 2 до 5,0 мас.% в растворе. Изготовление раствора теломера тетрафторэтилена для пропитки стеклотканевого наполнителя осуществляют радиационно-химическим методом в реакции теломеризации ненасыщенного тетрафторэтилена (ТФЭ) в жидкой среде телогена при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ⁶⁰Со при молярном соотношении ТФЭ/телоген=(0.5-20)/100. Перед пропиткой стеклотканевого наполнителя проводят операцию кислотного травления стеклотканевого наполнителя. Изобретение позволяет достигнуть повышения термостойкости стеклополимерных композиционных материалов, их устойчивости при работе в агрессивных средах, обеспечивает

высокий уровень гидрофобности этих изделий. 2

н.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

R U 2 5 7 7 0 5 3 C 2

R U 2 5 7 7 0 5 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B32B 27/04 (2006.01)*B32B 27/30* (2006.01)*C08J 5/08* (2006.01)*C08J 5/24* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014128825/05, 15.07.2014**(24) Effective date for property rights:
15.07.2014

Priority:

(22) Date of filing: **15.07.2014**(43) Application published: **10.02.2016** Bull. № 4(45) Date of publication: **10.03.2016** Bull. № 7

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKHF RAN, Direktor
IPKHF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Barelko Viktor Vladimirovich (RU),
Kirjukhin Dmitrij Pavlovich (RU),
Kushch Pavel Prokofevich (RU),
Kichigina Galina Anatolevna (RU),
Dorokhov Viktor Grigorevich (RU),
Bykov Leonid Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) **POLYMER-GLASS COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a chemical industry, primarily to production of glass-polymer composite materials. Glass-polymer composite material comprises glass-cloth filler impregnated with polytetrafluoroethylene. Content of uniformly distributed in volume of polytetrafluoroethylene in glass-cloth filler ranges from 5 to 10 wt%. Length of chain of molecules of polytetrafluoroethylene ranges from 10 to 50, and size of cluster of polytetrafluoroethylene in glass-cloth filler ranges from 10 to 1,500 nm. Method of making glass-polymer composite material consists comprises impregnating glass-cloth filler with a solution of polytetrafluoroethylene and then drying impregnated glass-cloth filler from solvent. Solution of polytetrafluoroethylene used is a solution of telomere

of tetrafluoroethylene (TFE) in acetone or ethyl acetate or butyl chloride or pentafluorochlorobenzene with content of telomere from 2 to 5.0 wt% in solution. Production of solution of telomere of tetrafluoroethylene for impregnating glass-cloth filler is carried out using a radiation-chemical method in telomerisation reaction of unsaturated tetrafluoroethylene (TFE) in liquid medium of telogen at temperature 15-20 °C, which is initiated with ionising radiation with gamma-quanta ⁶⁰Co with molar ratio of TFE/telogen = (0.5-20)/100. Before impregnation, glass-cloth undergoes acid etching.

EFFECT: invention enables to achieve higher heat resistance of glass-polymer composite materials, their stability during operation in aggressive media, provides high level of hydrophobic properties of said articles.

2 cl, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к химической промышленности, преимущественно к производству стеклополимерных композиционных материалов.

Известен стеклополимерный композиционный материал для изготовления стеклополимерцементных труб, содержащий стеклорогожку в качестве стеклотканевого наполнителя, который пропитан полиэфирмалеиновой смолой (см. авторское свидетельство SU №811047, кл. F16L 9/10, 07.03.1981).

Использование данного стеклополимерного композиционного материала позволяет получать стеклополимерные трубы с улучшенной водостойкостью (водонепроницаемостью) и долговечностью. Однако термостойкость таких материалов, устойчивость их при работе с агрессивными средами, сопротивляемость полимерного связующего процессам окислительной деструкции не удовлетворительны.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является стеклополимерный композиционный материал, содержащий стеклотканевый наполнитель, пропитанный политетрафторэтиленом (см. свидетельство на полезную модель №32784, кл. D03D 15/00, 27.09.2003).

В данном техническом решении пропитку стеклотканевого наполнителя осуществляют суспензией порошка фторопластов в органических растворителях с последующим компактированием фторопластового компонента методами горячего прессового спекания. Однако такая технология энергозатратна, при этом она не обеспечивает условий для проникновения политетрафторэтилена в межволоконные полости стеклотканевого наполнителя (диаметр элементарных волокон 6-9 микрон) и придания требуемой монолитности конечному изделию, что создает условия для отслаивания политетрафторэтилена от стеклотканевого наполнителя и нарушения сплошности изделия. Более того, данная технология существенно увеличивает себестоимость конечного изделия, поскольку требует введения в изготавливаемый композиционный материал большого количества фторопластового компонента - до 80% по массе.

Кроме этого, при получении суспензии для пропитки, ее перемешивают после добавления ПАВ на качелях. Механическое перемешивание посторонними предметами недопустимо, поскольку приводит к моментальной коагуляции порошка фторопласта. Хранить суспензию необходимо в ограниченном температурном диапазоне (22-30°C), поскольку при температуре выше 30°C происходит быстрая коагуляция, а при температуре ниже 22°C начинается кристаллический переход в молекулах полимера.

Задачей, на решение которой направлено настоящее изобретение, является устранение указанных выше недостатков, присущих прототипу.

Технический результат заключается в том, что достигается упрощение способа изготовления фторсодержащего стеклополимерного композиционного материала и снижение энергозатрат в процессе изготовления (в результате перехода от высокотемпературной прессовой технологии к низкотемпературной пропиточной технологии введения фторопласта в стекловолокнистый наполнитель), при этом достигается снижение себестоимости изготовленного композиционного материала (в результате значительного уменьшения содержания в нем дорогостоящего фторопластового компонента).

Указанная задача решается, а технический результат достигается за счет того, что стеклополимерный композиционный материал содержит стеклотканевый наполнитель, пропитанный политетрафторэтиленом, при этом содержание равномерно распределенного по объему политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе составляет от 5 до 10% (масс), длина цепи молекул политетрафторэтилена составляет

от 10 до 50, а размер кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе составляет от 10 до 1500 нанометров.

В части способа изготовления указанная задача решается, а технический результат достигается за счет того, что способ изготовления стеклополимерного композиционного материала заключается в том, что стеклотканевый наполнитель пропитывают раствором политетрафторэтилена и затем пропитанный стеклотканевый наполнитель сушат от растворителя, при этом в качестве раствора политетрафторэтилена используют раствор теломера тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне, или этилацетате, или хлористом бутиле, или пентафторхлорбензоле при содержании теломера от 2 до 5,0% (масс) в растворе, причем изготовление раствора теломера тетрафторэтилена для пропитки стеклотканевого наполнителя осуществляют радиационно-химическим методом в реакции теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в жидкой среде телогена при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ^{60}Co при молярном соотношении $\text{ТФЭ/телоген} = (0.5-20)/100$, а перед пропиткой стеклотканевого наполнителя проводят операцию кислотного травления.

В отличие от суспензии, концентрированные растворы теломеров, полученные при радиационно-химическом синтезе, могут храниться в герметичной таре длительное время, в широком температурном интервале, могут быть разбавлены растворителем до необходимой концентрации.

В ходе проведенных исследований было выявлено, что применение пропиточной среды в виде раствора теломера при содержании теломера от 2 до 5,0% (масс) в растворе в сочетании с тем, что изготовление раствора теломера тетрафторэтилена осуществляют радиационно-химическим методом в реакции теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в жидкой среде телогена при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ^{60}Co при молярном соотношении $\text{ТФЭ/телоген} = (0.5-20)/100$, обеспечивает ее эффективное капиллярное проникновение в межволоконные полости стеклотканевого наполнителя и надежное смачивание пропиточной средой каждой элементарной нити (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет 6-9 мкм). Наличие на концах цепи теломера активных функциональных звеньев растворителя способно обеспечить химическое или хемосорбционное сцепление молекулы теломера с наполнителем, а осуществление кислотного травления обеспечивает физическую и химическую активацию стекловолокнистого наполнителя, сопровождающуюся формированием поверхностного микрорельефа волокна, образованием нанопор и химически активных фрагментов в приповерхностном слое волокон стеклотканевого наполнителя.

Кроме того, было выявлено, что изготовленный по описанному выше способу стеклополимерный композиционный материал, содержащий от 5 до 10% (масс) равномерно распределенного по объему в стеклотканевом наполнителе политетрафторэтилена с длиной цепи молекул политетрафторэтилена от 10 до 50 и размером кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе от 10 до 1500 нанометров обладает более высокой термоустойчивостью, что связано с тем, что удалось добиться формирования прочной связи пленки теломера с поверхностью элементарной нити стеклотканевого наполнителя и придания созданному композиционному материалу свойства фторопласта, несмотря на указанное выше минимально возможное малое содержание этого полимера в стеклополимерном композиционном материале. Важно отметить, что одновременно с этим удалось добиться увеличения устойчивости стеклополимерного композиционного материала при воздействии химически агрессивных сред, в частности кислотостойкости.

Пример 1. При изготовлении образца стеклополимерного композиционного материала в качестве наполнителя использована стеклоткань марки Э-180 с диаметром элементарного волокна 7 микрон, подвергнутая операции кислотного травления (2-30 мин), при этом качестве раствора политетрафторэтилена используют раствор теломера тетрафторэтилена в ацетоне. Синтез раствора теломера тетрафторэтилена осуществляли радиационно-химическим методом в реакции теломеризации ТФЭ в жидкой среде телогена при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ^{60}Co дозой 10-20 кГр, при молярном соотношении ТФЭ/ацетон~1:15. По данным термогравиметрического анализа потеря 50% массы теломера наблюдается при 350°C, длина цепи молекул теломера в интервале 5-20 звеньев тетрафторэтилена. Пропитка образцов наполнителя осуществлялась путем их погружения в ванну с раствором теломера (концентрация раствора 4-4.5% масс.) и последующей операцией естественной просушки образцов на воздухе для удаления растворителя при умеренных температурах 40-50°C. Описанная процедура пропитки проводилась многократно (5 погружений) с определением привеса образца после каждой пропитки. Содержание равномерно распределенного по объему в стеклотканевом: наполнителе политетрафторэтилена с длиной цепи молекул политетрафторэтилена от 5 до 20 и размером кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе от 100 до 500 нм составляет ~ 5% масс. Стандартным методом определения гидрофобности тканого изделия является метод, основанный на измерении «времени впитывания» посаженной на поверхность ткани водяной капли. Время впитывания капли на стеклоткани, необработанной раствором теломера менее 10 сек. Время впитывания капли на стеклоткани, 5-кратно обработанной раствором теломера, содержащей не более 5% политетрафторэтилена составляет 350-450 сек.

Пример 2. Те же условия приготовления раствора теломера ТФЭ в ацетоне и образца стеклополимерного композита, которые описаны в Примере 1, но образцы были прогреты в воздушной атмосфере при температуре 150°C в течение 5 минут. Содержание равномерно распределенного по объему в стеклотканевом наполнителе политетрафторэтилена с длиной цепи молекул политетрафторэтилена от 5 до 20 и размером кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе от 100 до 500 нм составляет ~ 5% масс. Время впитывания капли на стеклоткани, 5-кратно обработанной раствором теломера, составляет более 5000 сек, что соответствует гидрофобному материалу (~ 3600 сек). В качестве меры стойкости образцов принята величина потери их массы при погружении изделий в ванну с 2N соляной кислотой на 3 часа. Потеря массы для образцов исходной, не обработанной стеклоткани составляет 8-10 мас. %, Для стеклоткани, пятикратно пропитанной раствором теломера, термообработанной в приведенных выше режимах, содержащей 5 мас. % равномерно распределенного по объему в стеклотканевом наполнителе политетрафторэтилена, потеря массы уменьшилась более чем в 2 раза и составила 4 мас. %, что свидетельствует о достижении высокой химической стойкости создаваемого стеклополимерного композита. Термостойкость полученного материала оценивалась по потере массы образца, описанного выше, при прогреве при температуре 200°C в течение 2-х часов. Потеря массы не превышала 1.5% масс.

Пример 3. Те же условия приготовления образца стеклополимерного композита, которые описаны в Примере 2, но использовали раствор теломера тетрафторэтилена в этилацетате. Синтез раствора теломера тетрафторэтилена осуществляли радиационно-химическим методом в реакции теломеризации ТФЭ в жидкой среде этилацетата (ЭА) при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-

квантами ^{60}Co дозой 20-30 кГр, при молярном соотношении ТФЭ/этилацетат~1:40. По данным термогравиметрического анализа потеря 50% массы теломера наблюдается при 250°C, длина цепи молекул теломера в интервале 5-15 звеньев тетрафторэтилена. Концентрация раствора для пропитки стеклоткани не превышала 5% масс, прогрев образцов проводили при температуре 100°C в течение 10 мин. Описанная процедура пропитки проводилась пятикратно с определением привеса образца после каждой пропитки. Содержание равномерно распределенного по объему в стеклотканевом наполнителе политетрафторэтилена с длиной цепи молекул политетрафторэтилена от 5 до 15 и размером кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе от 10 до 300 нм составляет ~ 5% масс.

Время впитывания капли существенно превышало 3600 сек (наблюдения проводились в течение 2.5 часов). Термостойкость полученного материала оценивалась по потере массы образца, при прогреве при температуре 200°C в течение 2-х часов. Потеря массы составляет ~ 2.5% масс.

Пример 4. Те же условия приготовления образца стеклополимерного композита, которые описаны в Примере 2, но использовали раствор теломера тетрафторэтилена в хлористом бутиле (ХБ) Синтез раствора теломера тетрафторэтилена осуществляли радиационно-химическим методом в реакции теломеризации ТФЭ в жидкой среде хлористого бутила при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ^{60}Co дозой 15-20 кГр, при молярном соотношении ТФЭ/хлористый бутил~1:20. По данным термогравиметрического анализа потеря 50% массы теломера наблюдается при 380°C, средняя длина цепи молекул теломера в хлористом бутиле по данным элементного анализа составляет 15 звеньев тетрафторэтилена. Концентрация раствора теломера для пропитки стеклоткани составляла 4.5% масс, прогрев образцов проводили при температуре 150°C в течение 10-15 мин. Описанная процедура пропитки проводилась шестикратно с определением привеса образца после каждой пропитки. Содержание равномерно распределенного по объему в стеклотканевом наполнителе политетрафторэтилена с длиной цепи молекул политетрафторэтилена ~ 15 и размером кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе от 100 до 500 нм составляет ~ 5,5% масс. Время впитывания капли существенно превышало 3600 сек (наблюдения проводились в течение 1.5 часов) для образцов с 6-кратной пропиткой. Термостойкость полученного материала оценивалась по потере массы образца, при прогреве при температуре 200°C в течение 2-х часов. Потеря массы не превышала 1.5% масс.

Пример 5. Те же условия приготовления образца стеклополимерного композита, которые описаны в Примере 2, но использовали раствор теломера тетрафторэтилена в пентафторхлорбензоле (ПФХБ). Синтез раствора теломера тетрафторэтилена осуществляли радиационно-химическим методом в реакции теломеризации ТФЭ в жидкой среде пентафторхлорбензола при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ^{60}Co дозой 10-20 кГр, при молярном соотношении ТФЭ/пентафторхлорбензол ~1:20. По данным термогравиметрического анализа потеря 50% массы теломера наблюдается при температуре выше 500°C, средняя длина цепи молекул теломера в пентафторхлорбензоле по данным элементного анализа составляет 50 звеньев тетрафторэтилена. Концентрация раствора теломера для пропитки стеклоткани составляла 3.0% масс, прогрев образцов проводили при температуре 150°C в течение 15-20 мин. Описанная процедура пропитки проводилась 4-кратно с определением привеса образца после каждой пропитки. Содержание равномерно

распределенного по объему в стеклотканевом наполнителе политетрафторэтилена с длиной цепи молекул политетрафторэтилена - 50 звеньев и размером кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе от 500 до 1500 нм составляет ~ 10.0% масс. Время впитывания капли существенно превышало 3600 сек (наблюдения проводились в течение 3.5 часов) для образца с 4-кратной пропиткой. Термостойкость полученного материала оценивалась по потере массы образца, при прогреве при температуре 200°C в течение 2-х часов. Потеря массы не превышала 0.2% масс.

Предлагаемый стеклополимерный композиционный материал может быть использован в химической, нефтехимической промышленности, машиностроении, электронике и в других отраслях промышленности, а также при изготовлении труб. Ниже приведены основные характеристики композиционного материала.

Наименование показателей	Состав теломера			
	ТФЭ+ацетон	ТФЭ+ХБ	ТФЭ+ПФХБ	ТФЭ+ЭА
Содержание ПТФЭ, масс.%	5.0	5.5	10.0	5.0
Термостойкость	1.3	1.5	0.2	2.5
Гидрофобность**	□ 90	□ 90	□ 210	□ 150
Химическая стойкость***	4.0 - 4.5	4.0 - 4.5	1.0 - 2.0	4.0 - 5.0

* Потеря массы образца при прогреве при 200°C в течение 3-х часов, масс.%

** Время впитывания капли, мин. (60 мин. соответствует высокой степени гидрофобности)

*** Потеря массы образца при погружении в кислоту в течение 3-х часов, масс.%

Формула изобретения

1. Способ изготовления стеклополимерного композиционного материала, заключающийся в том, что стеклотканевый наполнитель пропитывают раствором политетрафторэтилена и затем пропитанный стеклотканевый наполнитель сушат от растворителя, отличающийся тем, что в качестве раствора политетрафторэтилена используют раствор теломера тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне, или этилацетате, или хлористом бутиле, или пентафторхлорбензоле при содержании теломера от 2 до 5,0% масс в растворе, причем изготовление раствора теломера тетрафторэтилена для пропитки стеклотканевого наполнителя осуществляют радиационно-химическим методом в реакции теломеризации ненасыщенного тетрафторэтилена (ТФЭ) в жидкой среде телогена при температуре 15-20°C, которую инициируют ионизирующим излучением гамма-квантами ^{60}Co при молярном соотношении ТФЭ/телоген=(0.5-20)/100, а перед пропиткой стеклотканевого наполнителя проводят операцию кислотного травления стеклотканевого наполнителя.

2. Стеклополимерный композиционный материал, полученный по п. 1, содержащий стеклотканевый наполнитель, от 4-х до 6-ти раз пропитанный политетрафторэтиленом, отличающийся тем, что содержание равномерно распределенного по объему политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе составляет от 5 до 10 мас.%, длина цепи молекул политетрафторэтилена составляет от 10 до 50, а размер кластера политетрафторэтилена в стеклотканевом наполнителе составляет от 10 до 1500 нанометров.