



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203667

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 03 01 79
/21/ /PV 84-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/14
C 08 G 59/02
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., Ústí nad Labem

(54) Epoxidový kaučuk

Předmětem vynálezu je epoxidový kaučuk připravitelný vulkanizací kapalných elastomerních směsí, obsahujících estery kyseliny akrylové s polyoly, polyaminovými vulkanizátory.

Vulkanizovatelné elastomerní směsi pro přípravu epoxidových kaučuků známé struktury se připravují smísením epoxidových telechelických předpolymerů, připravovaných adicí karboxylových polymerů s polyepoxidy, s diglycidylétery polyolů nebo nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi na bázi polyolů. Elastomerní směsi často obsahují ještě řadu dalších látek regulujících mechanické parametry kaučuků, zejména pak nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, změkčovačů, urychlovačů nebo zpomalovačů vulkanizace, regulátory povrchového napětí, ale i aktivní nebo neaktivní plniva, pigmenty, barviva, strukturální ztužující hmoty apod. Známé kapalně elastomerní směsi jsou obvykle založeny na směsích obsahujících epoxidové deriváty polyolů. Tyto složky způsobují jisté potíže komplikující aplikace epoxidových elastomerních směsí.

Předně je to částečná rozpustnost epoxidových derivátů polyolů ve vodě, dosti velká hydroskopičnost elastomerních směsí a poměrně značná navlhavost vulkanizovaných epoxidových kaučuků. Neméně nepříjemným nedostatkem je i dosti značná toxicita glycidyléterů polyolů a alifatických epoxidových pryskyřic na bázi polyolů, projevující se nejčastěji iritací pokožky při přímém kontaktu a podrážděním sliznic dýchacích cest a očí parami epoxidových derivátů polyolů, které má u citlivějších lidí kumulativní charakter. Mechanické parametry epoxidových kaučuků jsou nepříznivě ovlivněny větším stupněm polydisperzity nízkomolekulárních alifatických epoxidových pryskyřic na bázi polyolů a obsahem monofunkčních látek.

Nyní bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky odstraňuje epoxidový kaučuk podle vynálezu, připravitelný vulkanizací směsí, sestávající z 55 až 95 % hmot. adičního produktu, připraveného reakcí epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a obsahu epoxidových skupin 1,18 až 0,40 epoxiekv./100g s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a středním obsahem karboxylových skupin 1,80 až 2,05 v molárním poměru 1,9 až 5:1, a 5 až 45 % hmot. esterů

kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 60 až 100, polyaminovými vulkanizátory s nejméně 2 aminovými skupinami v molekule a střední molekulovou hmotností 60 až 700, při teplotě 5 až 60 °C a molárním poměru aminových skupin k souhrnu epoxidových a akrylových skupin 1:1 až 2.

Při vulkanizaci elastomerní směsi dochází k reakcím polyaminového vulkanizátoru jak s epoxidovými skupinami adičního produktu, tak i s akrylovými skupinami druhé složky směsi. Vzhledem k tomu, že nelze zatím zjistit, v jakém pořadí vstupují jednotlivé aktivní radikály aminových skupin do reakce s epoxidovými a akrylovými skupinami, nelze ani exaktně popsat strukturu sítě epoxidového kaučuku vzniklého vulkanizací.

Adiční produkty se připravují reakcí glycidyléterů difenolů nebo polyfenolických sloučenin nebo nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi dianu, hydrochinonu, rezorcínu apod., s polymerními mastnými kyselinami nebo karboxylovými nízkomolekulárními polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,80 až 2,05. Při adici se volí molární poměr epoxidové sloučeniny k polymerní mastné kyselině nebo nízkomolekulárnímu karboxylovému polymeru 1,9 až 5:1. Smísením adičních produktů s estery kyseliny akrylové a polyolů se získá kapalná elastomerní směs o viskozitě 10 000 až 80 000 mPa.s/25 °C.

Vulkanizaci této elastomerní směsi vzniká epoxidový kaučuk o tažnosti 10 až 250 %, pevnosti v tahu 3 až 40 MPa a tvrdosti 30 až 95° Shore A. Při přípravě elastomerních směsí pro epoxidový kaučuk se vychází z esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 60 až 1 000, zejména s etylenglykolem, propylenglykolem, butandiolem, pentandiolem, oktandiolem, dekandiolem, trimetylolethanem, trimetylolpropanem, glycerinem, neopentylglykolem, nízkomolekulárním polyetylenoxidem nebo polypropylenoxidem apod.

Vulkanizace se provádí polyaminy mající v molekule nejméně dvě aminové skupiny, jejichž střední molekulová hmotnost je 60 až 500 a molární poměr aminové skupiny k součtu epoxidové a akrylové skupiny je 1:1 až 2. Jako aminové vulkanizátory se použijí etyléndiamin, dietylentriamin, trietylentetramin, tetraetylénpentamin, propyléndiamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetrapropylénpentamin, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminohexan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan, 1,4-diaminocyklohexan, 1,3-diaminocyklohexan, diaminodicyklohexylmetan, diaminodicyklohexylpropan, xylylendiamin, izoforondiamin apod. Rovněž lze použít polyaminoamidové kondenzáty připravené z výše uvedených polyaminů a dimerních mastných kyselin nebo karboxylových nízkomolekulárních polymerů. Vulkanizace se provádí při teplotách 5 až 60 °C, ale při teplotách pod 15 °C je nutno používat urychlovače vulkanizace v množství 0,05 až 5 %, zejména fenolické sloučeniny, polyalkoholy, organické kyseliny, chelát kyseliny borité s kyselinou salicylovou, 1,2-difenoly, 1,2-dioly apod.

Pro zpomalování vulkanizace se používají cyklické étery, ketony nebo ketonické alkoholy. Před vulkanizací lze samotnou kapalnou elastomerní směs nebo její směs s vulkanizátorem plnit aktivními nebo neaktivními plnivými, pigmenty, odfivými, grafitem, kovovými prachy, vláknitými materiály, kovovými dráty, pramenci, stříhaným textilem, nebo lze směs elastomerní směsi s vulkanizátorem nanášet na skelný, grafitový, uhlíkatý, kovový nebo jiný textil, případně i ve formě roztoku nebo emulzí.

Epoxidový kaučuk podle vynálezu má velmi nízkou navlhavost, pohybující se na úrovni vytvrzených epoxidových pryskyřic, přičemž kapalná elastomerní směs používaná při jeho výrobě se ve vodě nerozpouští, nenavlhájí a jsou prakticky netoxické.

P ř í k l a d 1

Byl připraven adukt reakcí dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 585 s bisglycidyléterem dianu o střední molekulové hmotnosti 345 v molárním poměru 1:2. Reakce byla vedena 3,5 h při 150 °C v inertní atmosféře, za katalýzy 0,08 % hmot. benzyldibutylaminu. 95 g tohoto aduktu bylo smíšeno s 5 g esteru kyseliny akrylové s etylenglykolem. Po homogenizaci byla získána elastomerní směs s obsahem 0,140 epoxiekv./100 g epoxidových skupin a 0,060 akrylekv./100 g akrylových skupin. Viskozita elastomerní směsi je 65 800 mPa.s/25 °C. Elastomerní směs byla vulkanizována různým množstvím trimetylhexametylendiaminu při pokojové teplotě. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1, kde m_1 je navážka elastomerní směsi, m_2 navážka vulkanizátoru, M molekulová hmotnost, σ_t pevnost v tahu, ϵ tažnost a H tvrdost epoxidového kaučuku. Navlhavost epoxidového kaučuku je menší než 0,011 %.

T a b u l k a 1

pokus	m_1 [g]	m_2 [g]	M	σ_t [MPa]	/ % /	H [°] Sh A]
1	100	8,0	1:1,0	4,87	73	87
2	100	12,0	1:1,5	4,22	120	66
3	100	14,4	1:1,8	3,71	180	38
4	100	16,0	1:2,0	2,58	220	32

P ř í k l a d 2

Byl připraven adukt reakcí karboxylového polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 1 500 s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí na bázi dianu, o střední molekulové hmotnosti 380 v molárním poměru 1:4,5. Reakce byla vedena při 160 °C a katalyzována 0,12 % hmot. siřičitanu sodného. 55 g připraveného aduktu bylo smíseno se 45 g esteru kyseliny akrylové s 1,8-oktandiolem. Po homogenizaci byla získána elastomerní směs o viskozitě 15 870 mPa.s/25 stupňů Celsia, obsahu epoxidových skupin 0,142 epoxiekv./100 g a obsahu akrylových skupin 0,354 akrylekv./100 g. Připravená elastomerní směs byla vulkanizována různým množstvím izofondiaminu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Význam symbolů je stejný jako v tabulce 1. Navlhavost epoxidového kaučuku je menší než 0,008 %.

T a b u l k a 2

pokus	m_1 [g]	m_2 [g]	M	σ_t [MPa]	ε / % /	H [°] Sh A]
1	100	21,1	1:1,0	27	38	95
2	100	31,7	1:1,5	13	108	88
3	100	38,0	1:1,8	11,5	156	67
4	100	42,2	1:2,0	67	189	54

P ř í k l a d 3

Byl připraven adukt reakcí karboxylového kopolymeru butadienu s 10 % hmot. akrylonitrilu o střední molekulové hmotnosti 3 500 s bisglycidyléterem hydrochinonu v molárním poměru 1:1,9. Reakce byla vedena 4,5 h při 135 °C a katalyzována 0,05 % hmot. siřičitanu sodného. 80 g připraveného aduktu se mísí s 20 g esteru kyseliny akrylové s trimetylolpropanem. Po homogenizaci byla získána elastomerní směs o viskozitě 76 450 mPa.s/25 °C, obsahu epoxidových skupin 0,021 epoxiekv./100 g a obsahu akrylových skupin 0,202 akrylekv./100 g. 100 g této směsi bylo smíseno se 7,42 g dietyléntriáminu /molární poměr 1:1,6/ a ponecháno vulkanizovat. Produktem je epoxidový kaučuk o pevnosti v tahu 14 MPa, tažnosti 350 % a tvrdosti 46 °Sh A.

P ř í k l a d 4

Byl připraven adukt reakcí dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 615 s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí o střední molekulové hmotnosti 382 v molárním poměru 1:3. Reakce byla prováděna 3 h při 155 °C, za katalýzy 0,07 % hmot. benzyldietylaminu. 60 g tohoto aduktu bylo smíseno s 40 g esteru kyseliny akrylové s polyetylenglykolem o střední molekulové hmotnosti 600. Po homogenizaci byla získána elastomerní směs o viskozitě 36 700 mPa.s/25 °C, obsahu epoxidových skupin 0,137 epoxiekv./100 g a obsahu akrylových skupin 0,113 akrylekv./100 g.

100 g této směsi bylo smíseno s 19,2 g diaminodicyklohexylmetanu. Ke směsi bylo přidáno 1,1 g m-krezolu a ponecháno vulkanizovat při 15 °C. Vzniklý epoxidový kaučuk má pevnost v tahu 11,8 MPa, tažnost 178 % a tvrdost 92 ° Sh A.

P ř í k l a d 5

100 g elastomerní směsi připravené postupem z příkladu 4 bylo smíšeno s 56 g polyamino-amidu, připraveného kondenzací 2 molů trimetylhexametyléndiaminu s 1 molem dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotě 598. Vulkanizace byla katalyzována přidávkou 2,5 g chelátu kyseliny borité a salicylové. Byl získán epoxidový kaučuk o pevnosti v tahu 3,5 MPa, tažnosti 257 % a tvrdosti 38 ° Sh A.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Epoxidový kaučuk připravitelný vulkanizací směsí, sestávající z 55 až 95 % hmot. adičního produktu, připraveného reakcí epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a obsahu epoxidových skupin 1,18 až 0,40 epoxiekv./100 g s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,80 až 2,05 v molárním poměru 1,9 až 5:1, a 5 až 45 % hmot. esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 60 až 100, polyaminovými vulkanizátory s nejméně 2 aminovými skupinami v molekule a střední molekulovou hmotností 60 až 700, při teplotě 5 až 60 °C a molárním poměru aminových skupin k souhrnu epoxidových a akrylových skupin 1:1 až 2.