

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255690

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 63/10

(22) Přihlášeno 30 05 86

(21) PV 3984-86.H

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIRÍ ing., ÚSTÍ nad Labem, KRUDENC LADISLAV ing., LIBOUCHEC

(54) Reaktivní epoxidová kompozice

Reaktivní kompozice, která po vytvrzení poskytne hmotu s vysokou tepelnou odolností, sestávající hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 430 až 680 a 8 až 105 dílů allyéterových bisfenolů.

Vynález se týká reaktivní epoxidové kompozice s plastifikátorem, která po vytvrzení poskytuje hmotu s vysokou tepelnou odolností.

Klasické epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A a tvrzené běžnými tvrdidly jsou tuhé až křehké, neohebné hmoty, které po vytvrzení ve spojení s materiály o jiné teplotní roztažnosti vykazují značná vnitřní pnutí, která často vedou k popraskání výrobků. Plastifikací rozumíme všechny prostředky, kterými lze dosáhnout u vytvrzené epoxidové pryskyřice vyšší pružnost, ohebnost, houževnatost, menší smrštění, nižší vnitřní pnutí při nižších teplotách apod. Obecně lze plastifikaci rozdělit na vnější (aditiva nereagují, jen oddálí od sebe jednotlivé řetězce a zvýší jejich pohyblivost) a vnitřní (aditiva reagují a mění strukturu hmoty). Pružnost sesítěného polymeru závisí na hustotě a tvaru sesíťení, pohyblivosti segmentů řetězců, druhu a počtu přítomných skupin apod. Stejně množství vnějšího plastifikátoru má obvykle silnější účinek než vnitřní plastifikátor. Je to způsobeno větším snížením mezimolekulárních sil i hustoty sítě. Zlepšení pružnosti přináší na druhé straně i zhoršení některých vlastností, např. tepelné stability. Její nízká hodnota vyřazuje plastifikované epoxidy z řady možných užití.

Nejužívanější z plastifikátorů je dibutyftalát. Při tvrzení aminy může ale u něho dojít při stárnutí k přeamidaci. V praxi se také užívá diisooktylftalát. Zkoušeny byly i epoxidové estery, glyceridy mastných kyselin, polymerní mastné alkoholy, estery etylenglykolmonoalkyléteru s organickými kyselinami a adukty tetrahydrofurfurylalkoholu s etylenoxidem. Polyglykoly zhoršují tepelnou odolnost a zvyšují navlhavost, jsou vhodnější pro tvrzení anhydridy. Dále jde o trifenylofosfát, chlorparafin, benzylobutylftalát, benzyloxyetylftalát, dipropylenglykol-dibenzoát, difenoxyetylformal aj.

Ideální plastifikátor by měl vykazovat co nejnižší viskozitu (malá nepolární molekula), bez toxického nebezpečí (delší nepolární molekula), malý vliv na rychlost tvrzení (nepolární molekula), nárůst tažnosti (delší molekula) při malém poklesu pevnosti (spíše aromatická molekula s polárními skupinami), malé vycpování (velká polární aromatická molekula) a malé snížení chemické odolnosti (spíše aromatická molekula bez snadno napadnutelných vazeb). Jednou látkou nelze všechny požadavky splnit, musí se hledat vhodné kompromisy pro konkrétní použití.

Nyní jsme zjistili, že reaktivní epoxidová kompozice podle vynálezu, sestávající hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolů o obsahu epoxidových skupin 0,294 až 0,465 a střední molekulové hmotnosti 430 až 680 a 8 až 105 dílů allyléterů bisfenolů, obsahujících minimálně 85 % hmot., s výhodou min. 95 % hmot. bisallyléterů bisfenolů, poskytné po přidání aminického tvrdidla v množství 90 až 250 % teorie, vůči obsahu epoxidových skupin, a zhomogenizování vytvrzenou hmotu s vysokou tepelnou odolností. Tvrdivcí teplota je 10 až 60 °C. Rychlost reakce lze ovlivňovat běžnými urychlovači i retardéry tvrzení. Reaktivní kompozice podle vynálezu mohou také obsahovat plniva, pigmenty a přísady regulující mechanické a technologické vlastnosti.

Tepelná odolnost byla zkoušena termooxidačním stárnutím při 125 °C. Výsledky s epoxidovou pryskyřicí o střední molekulové hmotnosti 526 uvádí následující tabulka. Jako tvrdidlo lze použít diethylentriamin v množství 150 % teorie.

Modifikátor		hm. % v kompozici před stárnutím						4 dny		
		visk	T	t	T	t	ú	T	t	ú
DBF	20	25	50,5	6	13	1,5	2,4	8,6	1,4	3,3
DIAL - 1	20	165	64	5	72	5	1,1	44	3,5	1,3
DIAL - 1	30	35	58	5	56	5	1,3	51	4	1,6

kde DBF = dibutylftalát

DIAL - 1 = allyléter bisfenolu A, obsahující 97 % hmot. diallyléteru bisfenolu A
 visk = viskozita v Pa.s/25 °C
 T = mez pevnosti v tahu, MPa
 t = tažnost, %
 ú = úbytek hmotnosti, % hmot.

Mez pevnosti v tahu je po 4 dnech působení teploty 125 °C u nových kompozic 4 až 5krát vyšší. Životnost u uživatelů se tak prodlužuje.

Allylphenylétery se připravují reakcí fenolů s allylhalogenidy ve vodně-alkoholickém roztoku NaOH při bodu varu reakční směsi. Tak např. 2,2-bis(4-alloxyfenyl)propan vzniká kondenzací 1 molu bisfenolu A s 2,2 moly allylchloridu v roztoku 15% vodněetanolického NaOH. Po 3 hodinách varu reakční směsi, neutralizaci, separaci a oddestilování těkavých podílů se získá světle žlutohnědá kapalina obsahující 95 až 98 % hm. žádaného diéteru a 2 až 5 % hm. allyléterů bisfenolu A. Produkt je netoxický, bez zápachu. Teplota varu 141 až 146 °C/13,3 Pa, viskozita 40 až 80 mPa.s/25 °C. Změnou reakčních podmínek jako je prodloužení varu reakční směsi při zvýšení množství allylchloridu na 3 až 4 moly se získá produkt obsahující 10 až 20 % hm. allyléterů bisfenolu A, např. 2-(4-alloxyfenyl)-2-(3-allyl-4-alloxyfenyl)propan, 2-(3-allyl-4-alloxyfenyl)-2-(3,5-diallyl-4-alloxyfenyl)propan, 2,2-bis(3,5-diallyl-4-alloxyfenyl)propan. Od předcházejícího produktu se liší vyšší teplotou varu (143 až 153 °C) 13,3 Pa a vyšší viskozitou (130 až 170 mPa.s/25 °C). Vysoká viskozita je nevýhodná a znamená zvýšení přidávaného množství pro stejnou zpracovatelnost a tím pokles mechanických pevností.

Používané epoxidové pryskyřice se připravují známými způsoby kondenzací epichlorhydrinu s bisfenoly v alkalickém prostředí. Lze použít i epoxidové pryskyřice modifikované vnějšími či vnitřními plastifikátory nebo reaktivními ředidly. Účinek bývá méně výrazný, zejména u vnějších plastifikátorů. Také lze použít směsi epoxidových pryskyřic dianového typu s alifatickými, cykloalifatickými či novolakovými epoxidovými pryskyřicemi. Použití směsí je omezeno jejich vzájemnou snášenlivostí. Aminická tvrdidla jsou obvykle alifatické polyaminy, mívají aminová čísla 500 až 1 800 mg KOH/g a minimální funkcionalitu 3,8.

Hmoty podle vynálezu mají houževnatý až pružný charakter, který se projevuje tažností 3 až 70 % při mezi pevnosti v tahu 10 až 80 MPa. Vyznačují se výbornou přilnavostí, odolností proti opotřebení, vlivu povětrnosti i proti střídání teplot.

P ř í k l a d 1

Hmota získaná vytvrzením reaktivní epoxidové kompozice sestávající z 60 dílů hmot. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 657 a 40 dílů hmot. DIALu - 1 o obsahu 97 % hmot. diallyléteru bisfenolu A, po přidání diethylentriaminu v množství 200 % teorie má bez pevnosti v tahu 25 MPa a tažnost 3 %. Hmotnostní úbytek po 4 dnech termooxidačního stárnutí při 125 °C je 1,9 % hmot.

P ř í k l a d 2

Hmota získaná vytvrzením reaktivní epoxidové kompozice sestávající z 60 dílů hmot. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 591 a 40 dílů hmot. DIALu - 1 o obsahu 97 % hmot. diallyléteru bisfenolu A, po přidání dipropylentriaminu v množství 100 % teorie má mez pevnosti v tahu 38 MPa a tažnost 4 %. Hmotnostní úbytek (viz příklad 1) je 1,7 % hmot.

Použije-li se 40 dílů hmot. DIALu-2 o obsahu 88 % hmot. diallyléteru bisfenolu A, dosáhne se viskozity 19,2 místo 11,6 Pa.s/25 °C a po přidání dipropylentriaminu v množství 100 % teorie má získaná hmota mez pevnosti v tahu jen 24 MPa a tažnost 5%.

P ř í k l a d 3

Hmota získaná vytvrzením reaktivní epoxidové kompozice sestávající jako v příkladu 2 a tvrzená 100 % teorie trimethylhexametylendiaminu má mez pevnosti v tahu 31 MPa a tažnost 7 %. Úbytek (viz příklad 1) je 1,5 % hm.

P ř í k l a d 4

Hmota získaná vytvrzením reaktivní epoxidové kompozice sestávající z 90 dílů hm. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 438 a 10 dílů hm. DIALu-1 o obsahu 97 % hm. diallyléteru bisfenolu A, po přidání diethylentriaminu v množství 150 % teorie má mez pevnosti v tahu 80 MPa a tažnost 9 %. Úbytek (viz příklad 1) je 0,4 % hm.

P ř í k l a d 5

Hmota získaná vytvrzením reaktivní epoxidové kompozice sestávající z 50 dílů hm. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 526 a 50 dílů hm. DIALu-1 o obsahu 97 % hm. diallyléteru bisfenolu A, po přidání diethylentriaminu v množství 100 % teorie má mez pevnosti v tahu 28 MPa a tažnost 4 %. Úbytek (viz příklad 1) je 1,8 % hm.

P ř í k l a d 6

Hmota získaná vytvrzením reaktivní epoxidové kompozice sestávající z 63,6 dílů hm. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 591, a 27,3 dílů hm. 2-ethylhexylakrylátu a 9,1 dílů hm. DIALu-1 o obsahu 97 % hm. diallyléteru bisfenolu A, po přidání diethylentriaminu v množství 100 % teorie má mez pevnosti v tahu 12 MPa a tažnost 65 %. Úbytek (viz příklad 1) je 1,4 % hm.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Reaktivní epoxidová kompozice vyznačená tím, že sestává hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolů o obsahu epoxidových skupin 0,294 až 0,465 a o střední molekulové hmotnosti 430 až 680 a 8 až 105 dílů allyléterů bisfenolů, obsahujících minimálně 85 % hmot. s výhodou minimálně 95 % hmot. bisallyléterů bisfenolů.