

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259443
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/02
C 08 L 63/10

(22) Přihlášeno 03 12 86
(21) (PV 8873-86.X)

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem, KRUDENC LADISLAV ing.,
LIBOUCHEC, KADLEČEK FRANTIŠEK dipl. tech.,
VAVŘINEC LADISLAV ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Houževnaté hmoty

1

2

Houževnaté hmoty se zvýšenou tepelnou a chemickou odolností, zejména vhodné pro elektrotechniku, připravitelné vytvrzením směsí sestávajících hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice dianového typu a střední molekulové hmotnosti 364 až 444, 1 až 30 dílů diallyléterů bisfenolů a alifatického polyaminu v množství odpovídajícím 95 až 230 procentům teorie, vztažené na obsah epoxidových skupin.

Vynález se týká houževnatých hmot se zvýšenou chemickou odolností, které jsou připraveny reakcí epoxidových pryskyřic modifikovaných diallyléterem bisfenolů s polyminy vhodné zejména pro elektrotechniku.

V dnešním světě nacházejí epoxidové pryskyřice stále širší a větší uplatnění v nejrozmanitějších odvětvích národního hospodářství. V čistém stavu je ale jejich užití omezeno vysokou křehkostí a malou rychlostí relaxace napětí. Způsobují to silné mezimolekulární síly a tuhost trojrozměrné sítě, která vzniká při tvrzení. Proto prakticky ve všech užívaných epoxidových kompozicích je přítomen i plastifikátor. Jeho množství a chemická podstata silně ovlivňují konečné vlastnosti po vytvrzení i zpracovatelnost reaktivní kompozice při použití. Některé běžné modifikátory se nyní ze zdravotních důvodů přestávají používat, například styren.

Modifikace hustě síťovaných materiálů užívaných pro kompozita, laminování, lepení i jako lící systémy hledají hlavně zlepšení zpracovatelnosti a zvýšení houževnatosti. Při modifikaci epoxidových pryskyřic vnějšími plastifikátory i rozpouštědly se obvykle snižují pevnosti, elektrické vlastnosti a odolnost v agresivním prostředí. Soupá tažnost, rázová houževnatost a příznivě klesá viskozita. Je to způsobeno oslabením mezimolekulárních sil a zředěním sítě. V rozsahu přídatku do 20 hmot. % vnějšího plastifikátoru některých chemických struktur dochází k antiplastifikaci, což je anomální vzrůst mechanických i jiných vlastností při teplotách nižších, než je bod zesklenní. Hmoty se stávají houževnatější. Tak působí například pentachlordifenyl.

Nyní jsme zjistili, že značné snížení vnitřního pnutí, křehkosti a sklonu k tvorbě trhlin a zvýšení chemické odolnosti při zachování dobrých elektrických vlastností vykazují houževnaté hmoty antiplastifikačního charakteru, připravené vytvrzením směsi sestávající hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o střední molekulové hmotnosti 364 až 444, 1 až 30 dílů diallyléterů bisfenolů a alifatického polyaminu v množství odpovídajícím 95 až 230 % teorie vztažené na obsah epoxidových skupin v epoxidové pryskyřici. Tvrdicí teplota je 10 až 60 °C.

Používané epoxidové pryskyřice se připraví 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.

Allylfenylétery se připravují reakcí fenolů s allylhalogenidy ve vodně-alkoholickém

roztoku NaOH při teplotě varu reakční směsi. Tak například 2,2-bis(4-allyloxyfenyl)propan vzniká kondenzací 1 molu bisfenolu A s 2,2 molu allylchloridu v roztoku 15%ního vodňetanolického NaOH. Po 3 hodinách varu reakční směsi, neutralizaci, separaci a oddestilování těžkých podílů se získá světle žlutohnědá kapalina obsahující 95 až 98 hmot. % žádaného diallyléteru a 2 až 5 hmot. procent v jádře allylovaných diallyléterů 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 hmot. % allylovaných diallyléterů bisfenolu A, například

2-(4-allyloxyfenyl)-2-(3-allyl-4-allyloxyfenyl)-propan,

2,2-bis(3-allyl-4-allyloxyfenyl)propan,

2-(3-allyl-4-allyloxyfenyl)-2-(3,5-diallyl-4-allyloxyfenyl)propan,

2,2-bis(3,5-diallyl-4-allyloxyfenyl)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. Vyšší viskozita je nevýhodná a znamená zvýšení přidávaného množství pro stejnou zpracovatelnost a tím pokles mechanických pevností.

Alifatické polyaminy mívají aminové číslo 500 až 1 800 mg KOH/g a minimální funkcionalitu 3,8, jako jsou dietyléntriamin, dipropylnetriamin, trietyléntetramin, tetraetylnpentamin, trimetylhexametyléndiamin a pod., jejich adukty s glycidylderiváty, s estery nenasyčených kyselin, případně jejich směsi.

Hmoty podle vynálezu mají houževnatý charakter, který se projevuje tažností 3 až 10 % a mezi pevností v tahu 50 až 100 MPa. Vyznačují se výbornou přilnavostí, odolností proti opotřebení, vlivu povětrnosti, střídání teplot a agresivním prostředím. Stupeň houževnatosti vyjádřený jako součin meze pevnosti v tahu a tažnosti je až 3X větší oproti nemodifikovaným kompozicím. Nízká viskozita modifikovaných pryskyřic je vítána pro řadu aplikací. Vzhledem k dobrým elektrickým vlastnostem jsou hmoty podle vynálezu vhodné pro užití v elektrotechnickém průmyslu. V následující tabulce jsou porovnány hodnoty pro hmotu S/75 hmot. % epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 588 a 25 hmot. % styrenu (a hmotu N) 80 hmot. % epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 a 20 hmot. % diallyléteru bisfenolu A) tvrzených dietyléntriaminem v množství odpovídajícím 100 procent teorie, vztažené na obsah epoxidových skupin, při 50 °C.

hmota	diel. konstanta	tangenta delta	odpor (ohm . cm)
S	5,81	0,1056	$1,9 \cdot 10^9$
N	4,13	0,0140	$3,0 \cdot 10^{11}$

Příklad 1

Hmoty získané vytvrzením směsí z epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 384, diallyléteru bisfenolu A a dietyléntriaminu. V tabulce je zachycen rozsah

0 až 20 hmot. % diallyléteru a 100 až 200 procent teorie množství tvrdidla. Houževnatost je vyjádřena součinem meze pevnosti v tahu je tažnosti (MPa . %), viskozita je v mPa . s/25 °C.

diállyléter hmot. %	viskozita	100 % teorie		150 % teorie		200 % teorie	
		T	t	T	t	T	t
0	14 100	36,6	3	41,2	4	59,4	5
1	12 700	55,7	4	48,5	5	62,9	6
5	8 340	56,2	5	77,6	8	81,2	8
10	6 950	58,0	7	90	8	71	8
15	5 040	60,6	6	63,8	6	60,9	6
20	3 200	55,0	4	51	5		
				součin	součin	součin	součin
				110	164,8	164,8	297
				223	242,5	242,5	377
				281	620	620	650
				406	720	720	568
				363	383	383	365
				220	255	255	

T = mez pevnosti v tahu, (MPa) t = tažnost (%)
 Hmot. získaná ze 100 dílů stejné epoxidové pryskyřice, 20 dílů dibutylftalátu a 11 dílů diethylentriaminu má součin 165 MPa. %.

Příklad 2

Hmota připravená proreagováním směsi 93 dílů výše uvedené epoxidové pryskyřice, 7 dílů diallyléteru bisfenolu A a 12,6 dílu dipropylentriaminu má mez pevnosti v tahu 63 MPa, tažnost 5 % a součin 315 MPa . %.

Příklad 3

Hmota získaná proreagováním směsi 90 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 337, 10 dílů diallyléteru bisfenolu A a 15 dílů diethylentriaminu má mez

pevnosti v tahu 79 MPa, tažnost 9 % a součin 711 MPa . %.

Příklad 4

Hmota A připravená vytvrzením směsi 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 440, 18 dílů dibutylftalátu a 10,5 dílu diethylentriaminu byla ponořena na 7 dní do 5 různých prostředí a hmotnostní přírůstek byl porovnán s hmotou B, u které byl dibutylftalát nahrazen diallyléterem bisfenolu A. Jak je vidět z tabulky, hmota s diallyléterem má výrazně nižší hmotnostní přírůstek.

Prostředí	hmota A	hmota B
kyselina octová, 25%ní	2,63	1,82
kyselina solná, 15%ní	0,065	0,030
kyselina sírová, 30%ní	0,090	0,070
kyselina dusičná, 10%ní	0,100	0,060
KOH, 20%ní	0,050	0,020

Příklad 5

Hmota získaná vytvrzením směsi 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 390, 11,1 dílů diallyléteru bisfeno-

lu A a 44,6 dílů aduktu dipropylentriaminu a dibutylmaleátu o střední funkcionalitě 3,5 má mez pevnosti v tahu 59 MPa, tažnost 7 % a součin 413 MPa . %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Houževnaté hmoty se značně sníženým vnitřním pnutím a křehkostí a sklonem k tvorbě trhlin a se zvýšenou chemickou odolností, vhodné zejména pro elektrotechniku, připravitelné vytvrzením směsi sestávající hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice

ce dianového typu a střední molekulové hmotnosti 364 až 444, 1 až 30 dílů diallyléterů bisfenolů a alifatického polyaminu v množství odpovídajícím 95 až 230 % teorie, vztažené na obsah epoxidových skupin v epoxidové pryskyřici, při teplotě 10 až 60 °C.