



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 10.05.77 (P. 198 004)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 16.02.1981

Int. Cl.<sup>2</sup> C08L 83/12

Twórca wynalazku: Jeremi Maciejewski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa  
(Polska)

### Kompozycja polisiloksanowa absorbująca energię mechaniczną

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja polisiloksanowa absorbująca energię mechaniczną, służąca jako pochłaniacz tej energii w różnych typach absorberów, takich jak ograniczniki ruchu wind, suwnic, zderzaki pojazdów mechanicznych, tłumiki drgań itp., jak też w urządzeniach spełniających równocześnie rolę tłumików drgań i absorberów energii zderzeń.

Znane dotychczas kompozycje lub substancje absorbujące energię mechaniczną zawierają w swoim składzie, zależnie od przeznaczenia, jako główny składnik alkohole alifatyczne, glikole, oleje mineralne, oleje i pasty silikonowe itp.

Substancje te bądź ich kompozycje mają tę zasadniczą wadę, że spełniają tylko jedną, ściśle określoną, funkcję w stosunkowo wąskim zakresie temperatur, mogą tłumić drgania lub pochłaniać energię zderzeń. Zmiany temperatury otoczenia, bądź zmiany temperatury tych substancji wskutek przemiany pochłanianej energii mechanicznej na ciepłą powodują znaczne zmiany ich charakterystyki reologicznej. Ponadto własności reologiczne znanych substancji bądź kompozycji absorbujących energię mechaniczną ulegają nieznacznym zmianom pod wpływem działających sił. Wyjątkiem są oleje silikonowe, ale ich własności reologiczne zmieniają się niekorzystnie, gdyż obniża się ich pozorna lepkość ze wzrostem energii drgań (częstotliwości drgań). I tak np. kompozycja tłumiąca drgania według opisu patentowego nr 87873 składa się z żywicy syntetycznych i napełniaczy mineralnych, a opisana w opisie patentowym nr 71440 kompozycja składa się z oleju silikonowego zdolnego do sieciowania oraz innych olejów silikonowych i napełniaczy mineralnych. Kompozycje te mogą

2

tłumić drgania o bardzo małej energii powstające przy użytkowaniu np. płyt gramofonowych. Są one jednak całkowicie nieprzydatne dla absorpcji energii mechanicznej wyzwolonej np. przy hamowaniu ruchu suwnic czy wind.

Inne kompozycje opisywane jako ciecze hydrauliczne na przykład w opisie patentowym nr 59560, nr 51768 sporządzone na bazie alkoholi alifatycznych również wielowodorotlenowych mogą być stosowane do tłumienia drgań tylko w specjalnych urządzeniach.

Do absorpcji energii mechanicznej stosowane są też różnorodne kształtki i płyty otrzymywane ze zwulkanizowanych gum organicznych. Ten rodzaj kompozycji pochłania bardzo ograniczone ilości energii zaś droga hamowania ruchu jest nie większa niż kilka centymetrów. Zderzenie jest zawsze sprężyste, a przy większych energiach zderzeń następuje uszkodzenie zarówno zderzaka jak i urządzenia, którego ruch jest hamowany. Znane są też kompozycje oparte na olejach silikonowych o niskich i wysokich lepkościach jednak ze względu na specyficzne własności reologiczne takich olejów tłumiki drgań lub absorbery energii muszą mieć specjalną konstrukcję precyzyjnie wykonaną, a tym samym drogą ze względu na przetłaczanie olejów między komorami absorberów poprzez kanałki o bardzo małej średnicy.

Wad tych nie posiada kompozycja według wynalazku gdyż zastosowany do jej przygotowania polimer dzięki swojej budowie chemicznej ma specyficzne własności reologiczne, co objawia się samoczynną zmianą jego własności lepko-sprężystych pod wpływem przyłożonych sił.

Przy powolnym działaniu sił (np. przy niskiej częstotliwości drgań) zachowuje się jak ciecz o właściwościach lepkich, natomiast przy gwałtownych uderzeniach jak ciało sprężyste.

W przypadku przyłożenia bardzo dużych energii w stosunku do objętości polimeru następuje jego degradacja, a pochłonięta energia mechaniczna zostaje zużyta na rozrywanie wiązań chemicznych, po czym struktura polimeru odbudowuje się samoczynnie po ustąpieniu tych sił. Dzięki tym właściwościom polimer taki zmieszany z mineralnymi napelniającymi, olejami silikonowymi lub alkoholami wielowodorotlenowymi może spełniać rolę nie tylko pochłaniacza np. energii uderzeń, ale kilka funkcji jednocześnie np. tłumika drgań, absorbera energii uderzeń bądź cieczy hydraulicznej. Zależnie od tego jaka jest główna funkcja kompozycji według wynalazku, czy ma za zadanie absorpcję energii mechanicznej, tłumienie drgań, czy rolę cieczy hydraulicznej reguluje się odpowiednio ciężar cząsteczkowy polimeru i ilość dodatków wchodzących w skład kompozycji.

Kompozycja według wynalazku, zawiera jako podstawowy składnik polimer o strukturze określonej wzorem ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza alkil o 1—10 atomach węgla,  $R_1$  — aryl o 6—10 atomach węgla,  $R_2$  — alkenyl o 2—10 atomach węgla, a K oznacza liczbę całkowitą = 0—10, L = 1—500, N = 10—10.000  $P = 1—50$ .

Lepkość polimeru mierzona przy częstotliwości drgań 0,01 Hz (za pomocą reogoniometru Weissenberga) zawarta jest w granicach od 50.000 cP do  $20 \times 10^6$  cP. Kompozycja ta zawiera na 100 części wagowych wymienionego polimeru o podanym wzorze dodatek następujących składników:

od 0,1—200 części wagowych napelniający o powierzchni właściwej od 10—400  $m^2/g$  najkorzystniej krzemionkę koloidalną,

od 0,01—300 części wagowych pigmentów o powierzchni właściwej niższej niż 200  $m^2/g$  najkorzystniej — biel tytanową,

od 0,1—100 części wagowych olejów alkilo (alkilo-arylo) siloksanowych o lepkości od 10.000 cP — 2.000.000 cP najkorzystniej metylosilikonowego,

od 0,1—100 części wagowych alkoholi alifatycznych wielowodorotlenowych najkorzystniej glicerynę,

od 0,01 do 5 części wagowych nadtlenczków organicznych, najkorzystniej nadtlenczki benzoilu.

Kompozycję według wynalazku sporządza się w dwu etapach:

a. Polimer przygotowuje się poprzez polikondensację w temperaturze do 150°C poli-alkilo-alkenylsiloksanodiolu z poli-alkilo-arylo-siloksano-diolami i polidwualkilosiloksanodiolami i wodorotlenkiem boru, bądź alkiloboranami przy użyciu kwaśnych katalizatorów, przy czym lepkość siloksanodiolu wyjściowych uzależniona jest od wymaganej lepkości polimeru wchodzącego w skład kompozycji i zawarte są zazwyczaj w granicach od 10 cP do 10.000 cP.

b. Otrzymany polimer miesza się w mieszalniku wolnoobrotowym wprowadzając kolejno, krzemionkę koloidalną, kolorowe pigmenty, oleje silikonowe, alkohole wielowodorotlenowe i nadtlenczki organiczne. Otrzymaną kompozycję ogrzewa się przez 30 minut w temperaturze do 200°C i napelnia się nią absorbery energii tłumiki drgań lub temu podobne urządzenia. Wyrzutowanie to wykonuje się najczęściej w absorberach.

Przmiot wynalazku przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. Kompozycję stosowaną do napelniania absorberów bardzo dużych energii występujących przy zderzeniach wagonów kolejowych, samochodów, odrzucie łuf armatnich, wyrzutni raketowych itp. wykonuje się następująco:

a) **przygotowanie polimeru** — w kolbie zaopatrzonej w mieszałko i termometr prowadzi się polikondensację 100 g poli-dwumetylosiloksanodiolu o lepkości 100 cP z 0,1 g metylofenylosilandiolu w temperaturze 100°C wobec 0,1 g kwaśnej ziemi okrzemkowej w ciągu 2 godzin, następnie otrzymany kopolimer filtruje się dla oddzielenia katalizatora i dodaje 5 g wodorotlenku boru. Ogrzewanie mieszaniny przedłuża się o dalsze 2 godziny. Otrzymuje się sprężysty polimer dający się wyjąć z kolby po rozkruszeniu. Lepkość polimeru wynosi 800.000 cP. Widmo w podczerwieni wykonane dla takiego polimeru wykazuje silną absorpcję w paśmie 3200  $cm^{-1}$ .

b) **przygotowanie kompozycji** — w mieszalniku umieszcza się 100 g polimeru otrzymanego według punktu a) i stale mieszając dodaje się 5 g krzemionki koloidalnej o powierzchni 200  $m^2/g$  i 10 g bieli tytanowej. Po wymieszaniu składników dodaje się 5 g oleju metylosilikonowego o lepkości 100000 cP i 5 g gliceryny. Całość miesza się do uzyskania jednorodnej masy i ogrzewa w mieszalniku do 100°C w ciągu 30 minut. Po ochłodzeniu otrzymaną kompozycję napelnia się adsorbentem energii.

Przykład II. Kompozycję stosowaną do napelniania ograniczników ruchu wind, suwnic, dźwigów itp. urządzeń, gdzie siły działają w dość długim czasie i hamowanie ruchu odbywa się na stosunkowo długiej drodze wykonuje się następująco:

a) **przygotowanie polimeru** — w kolbie zaopatrzonej w mieszałko i termometr umieszcza się 100 g dwumetylopolisiloksanodiolu o lepkości 1000 cP, dodaje się 1 g metylofenylosiloksanodiolu. Mieszaninę poddaje się polikondensacji wobec 0,1 g kwaśnej ziemi okrzemkowej w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Otrzymany kopolimer filtruje się dla usunięcia katalizatora i dodaje do niego 5 g boranu etylu. Całość miesza się przez 2 godziny w temperaturze 120°C. Otrzymany polimer o lepkości 300000 cP charakteryzuje się silną absorpcją w paśmie 3200  $cm^{-1}$  (widmo podczerwieni).

b) **przygotowanie kompozycji** — w mieszalniku umieszcza się 100 g polimeru, dodaje się 10 g krzemionki koloidalnej o powierzchni 200  $m^2/g$  i 5 g czerwieni żelazowej. Po wymieszaniu składników w ciągu 15 minut dodaje się 20 g oleju metylosilikonowego o lepkości 500000 cP i przedłuża mieszanie, aż do uzyskania jednorodnej masy, a następnie ogrzewa się w 100°C przez 10 minut, chłodzi i umieszcza w ogranicznikach ruchu.

Przykład III. Kompozycję stosowaną do napelniania absorberów energii zawierających dodatkowy pochłaniacz na wypadek przekroczenia ilości absorbowanej energii przygotowuje się zgodnie z opisem w przykładzie 1, zaś kompozycję, którą napelnia się pochłaniacz przygotowuje się następująco:

a) **przygotowanie polimeru** — w kolbie zawierającej mieszałko i termometr umieszcza się 100 g polidwumetylosiloksanodiolu o lepkości 150 cP, dodaje się 50 g metylofenylosiloksanodiolu i 5 g metylo-winylosiloksanodiolu oraz 0,1 g kwaśnej ziemi bentonitowej. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C, oddziela katalizator przez filtrację i dodaje 0,1 g boranu etylu. Ogrzewanie mieszaniny przedłuża się o dalsze 2 godziny. Otrzymuje się sprężysty polimer o lepkości 500.000 cP.

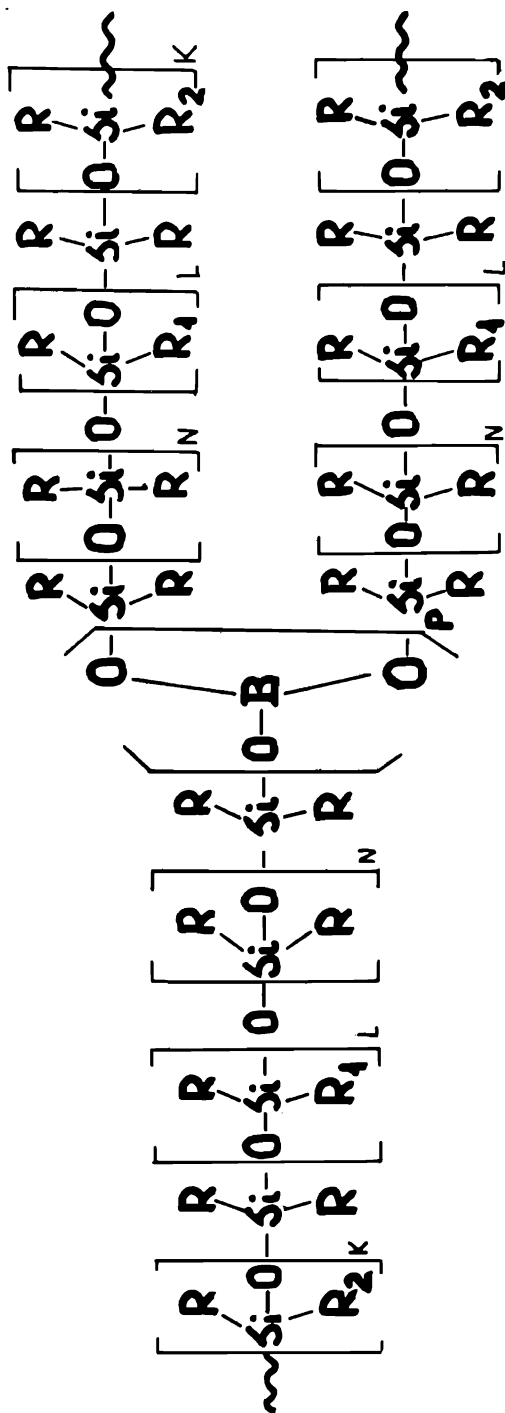
b) **przygotowanie kompozycji** — w mieszalniku umieszcza się 100 g polimeru, dodaje się 20 g krzemionki koloidalnej o powierzchni  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  i 50 g mączki kwarcowej. Po wymieszaniu składników dodaje się 2 g oleju metylosilikonowego o lepkości 200.000 cP i miesza się ogrzewając do  $120^\circ\text{C}$  w ciągu 30 minut. Następnie kompozycję studzi się do temperatury  $20^\circ\text{C}$ , dodaje 2 g nadtlenu benzoilu i po napełnieniu absorbera (pochłaniacza dodatkowego) ogrzewa się go do  $150^\circ\text{C}$  w ciągu 15 minut. Otrzymuje się elastyczną wkładkę o bardzo niskiej sprężystości.

Kompozycje polisiloksanowe według wynalazku charakteryzują się płynnym przejściem od dominujących własności sprężystych do dominujących własności lepkich. Łączą w swoim składzie absorbcję energii typową dla elastomerów i tłumienie charakterystyczne dla cieczy viskoelastycznych. Obecność w cząsteczce segmentów borosiloksanowych nadaje im dodatkowo własności odbudowy struktury polimeru po jej zniszczeniu przy absorpcji energii. Dzięki tym własnościom kompozycje będące przedmiotem wynalazku mogą być szeroko stosowane jako pochłaniacze energii w różnych konstrukcjach zderzaków i tłumików drgań. Szczególne znaczenie mają dla budowy zderzaków wagonów kolejowych, zderzaków samochodowych, podwozi samolotów, dla budowy ograniczników ruchu łuf armatnich, karabinowych itp., dla budowy ruchomych wyrzutni rakietowych itd. Dla osiągnięcia efektu tłumienia drgań i absorpcji energii nie wymagają skomplikowanej konstrukcji urządzeń, a tym samym absorbery takie są tańsze, o 30—50% lżejsze i bardziej niezawodne w użyciu. Poza tym kompozycja według wynalazku posiada zdolność

tłumienia drgań i pochłaniania energii mechanicznej w szerokim zakresie temperatur od  $-80^\circ\text{C}$  do  $+200^\circ\text{C}$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja polisiloksanowa absorbująca energię mechaniczną, **znamienna tym**, że składa się ze 100 części wagowych polimeru polisiloksanowego o strukturze określonej wzorem podanym na rysunku w którym R oznacza alkil o 1—10 atomach węgla,  $R_1$  — aryl o 6—10 atomach węgla,  $R_2$  — alkenyl o 2—10 atomach węgla, a K liczbę całkowitą  $= 0—10$ ,  $L = 1—500$ ;  $N = 10—10.000$  i  $P = 1—50$ , oraz z 0,1—200 części wagowych napelniaczy o powierzchni właściwej od 10 do  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , 0,01—300 części wagowych pigmentów o powierzchni właściwej poniżej  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , 0,1—100 części wagowych olejów alkilo(alkilo-arylo) siloksanowych o lepkości od 10.000 do 2.000.000 cP, 0,1—100 części wagowych wielowodorotlenowych alkoholi alifatycznych i od 0,01 do 5 części wagowych nadtlenuków organicznych.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako napelniacz zawiera krzemionkę koloidalną, a jako pigmenty biel tytanową.
3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako oleje alkilo(alkilo-arylo) siloksanowe zawiera olej metylosilikonowy.
4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako alkohole alifatyczne zawiera glicerynę.
5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako nadtlenuki organiczne zawiera nadtlenek benzoilu



Wzór