



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223 137

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 03 82
(21) PV 2124-82

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 31 12 82
(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu NOVÁK JIŘÍ ing.ČSc., ÚSTÍ NAD LABEM
WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Epoxidový kaučuk

Účelem vynálezu je získat kaučukovitou hmotu vynikajících vlastností, při přípravě je omezena toxicita a dosaženo dobré zpracovatelnosti. Uvedeného účinku se dosáhne použitím alkylakrylátů a nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic místo esterů kyseliny akrylové s polyoly nebo místo použití alifatických epoxidových pryskyřic.

Vynález se týká epoxidového kaučuku na bázi kapalných epoxidových elastomerů.

Vulkanizovatelné elastomerní kompozice pro přípravu epoxidových kaučuků známé struktury se připravují smísením epoxidových telechelických předpolymerů, připravovaných adicí karboxylových polymerů s polyepoxidy, s diglycidyletery polyolů nebo nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi na bázi polyolů. Elastomery často ještě obsahují řadu dalších látek regulujících jejich zpracovatelnost a zejména mechanické parametry kaučuků. Bývají to alifatické epoxidové pryskyřice, nízkomolekulární bisfenolové epoxidové pryskyřice, změkčovadla, urychlovače nebo zpomalovače vulkanizace, regulátory povrchového napětí, aktivní i neaktivní plniva, pigmenty, barviva, strukturní ztužující hmoty a podobně. Známé kompozice poskytující kapalně elastomery jsou obvykle založeny na směsích obsahujících epoxidové deriváty polyolů. Tyto složky způsobují jisté potíže komplikující aplikaci epoxidových elastomerů. Je to částečná rozpustnost epoxidových derivátů polyolů ve vodě, dosti velká hygroskopičnost elastomerů a poměrně značná navlhavost epoxidových kaučuků. V některých případech se vyžaduje, aby epoxidové kaučuky byly současně dobrými elektrickými izolátory s odporem alespoň 10^{13} ohm, což známé kaučuky nesplňují. Dalším nedostatkem je i dosti značná toxicita alifatických epoxidových pryskyřic na bázi polyolů. Nejčastěji se projevuje iritací pokožky

- 2 -

při přímém kontaktu či podrážděním sliznic dýchacích cest a očí jejich parami. Mechanické parametry epoxidových kaučuků jsou pak nepříznivě ovlivněny větším stupněm polydisperzity nízkomolekulárních alifatických epoxidových pryskyřic na bázi polyolů.

Nedávno bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky lze odstranit nahrazením epoxidových derivátů polyolů v elastomerních kompozicích estery kyseliny akrylové s polyoly. Tento epoxidový kaučuk je připravitelný vulkanizací směsí sestávající z 55 až 95 hmot. % adičního produktu připraveného reakcí epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a z 5 až 45 hmot. % esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 60 až 1 000 působením polyaminových vulkanizátorů majících v molekule nejméně dvě aminové skupiny, přičemž molární poměr aminová skupina : (epoxidová skupina + akrylová skupina) = 1 : 1 až 2. Ukázalo se, že výchozí směsi jsou příliš viskózní, a proto je v některých případech práce s nimi příliš náročná na čas a odolnost vzniklého kaučuku vůči tepelnému namáhání nedostačující.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nedostatky odstraňuje nový epoxidový kaučuk na bázi kapalných epoxidových elastomerů podle tohoto vynálezu. Kaučuk podle vynálezu lze připravit vulkanizací směsí sestávající ze

100 hmot. dílů adičního produktu reakcí epoxidových sloučenin o střední

molekulové hmotnosti 170 až 500 s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery

o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000,

3 až 60 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 80 až 250 nebo směsí alkylesterů kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 100 až 1 000 a

1 až 60 hmot. dílů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 220 až 500

polyaminovými vulkanizátory o střední molekulové hmotnosti 60 až 500

v množství odpovídajícím hodnotě součinu $0,8 \text{ až } 2,0 \times S \times H$, kde

"S" je obsah epoxidových a akrylových skupin kapalného epoxidového elastomeru v mol/100 g a "H" je vodíkový ekvivalent vulkanizátoru

v g/mol.

střední molekulové hmotnosti 100 až 1 000, zejména s etylenglykolem, propylenglykolem, butandiol, pentandiolem, hexandiolem, oktandiolem, dekandiolem, trimetyloletanem, trimetylolpropanem, glycerinem, neopentylglykolem a nízkomolekulárním polyetylenoxydem či polypropylenoxydem.

Vulkanizace se provádí polyaminy, které mají ve své molekule nejméně dvě aminové skupiny s výhodou pak nejméně tři aminové skupiny a tři aktivní vodíky v molekule. Jejich střední molekulová hmotnost je 60 až 500 a aminové číslo obvykle 150 až 1 800 mg KOH/g. Nejčastěji se užívají etylendiamin, dietylentriamin, trietylentetramin, tetraetylenpentamin, propylendiamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetrapropylpentamin, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminohexan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan, 1,4-diaminocyklohexan, 1,3-diaminocyklohexan, diaminodicyklohexylmetan, diaminodicyklohexylpropan, trimetylhexametylendiamin, xylylendiamin, izoforondiamin a podobně. Také se používají polyaminoamidové kondenzáty připravené z výše uváděných polyaminů. Vulkanizace se provádí při teplotách 5 až 80 °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 a podobně. Pro zpomalování vulkanizace se používají cyklické étery, ketony nebo ketonické alkoholy. Množství použitého vulkanizátoru odpovídá hodnotě součinu $0,8 \text{ až } 2,0 \times S \times H$, kde "S" je obsah epoxidových a akrylových skupin v mol/100 g a "H" je vodíkový ekvivalent vulkanizátoru v g/mol.

Vulkanizované epoxidové kaučuky se od kapalných epoxidových elastomerů liší v tom, že nemají volné epoxidové skupiny, jsou propojeny elastickou trojrozměrnou sítí a od vytvrzených epoxidových pryskyřic v tom, že mají při 25 °C výrazně nižší smršťivost, povrchovou tvrdost a mez pevnosti v tahu a současně vyšší tažnost a nestanovitelnou rázovou houževnatost.

Není-li žádána transparentnost lze samotný kapalný elastomer nebo jeho směs s vulkanizátorem plnit aktivními nebo neaktivními plnivy, pigmenty, ostřivy, grafitem, kovovými prachy, vláknitými

Při vulkanizaci elastomeru dochází k reakcím vulkanizátoru s epoxidovými a akrylovými skupinami kapalného elastomeru. Vzhledem k tomu, že nelze zatím zjistit v jakém pořadí vstupují jednotlivé aktivní vodíky aminových skupin do reakce s epoxidovými a akrylovými skupinami, nelze ani exaktně popsat strukturu sítě vzniklého kaučuku. Lze ale očekávat, že alkylestery kyseliny akrylové budou oproti diesterům kyseliny akrylové snižovat hustotu sítě a termínovat růst, zatímco nízkomolekulární epoxidová pryskyřice bude pravděpodobně hustotu sítě i její pevnost zvyšovat.

Vzhledem ke svým příznivě nízkým hodnotám viskozit alkylesterů kyseliny akrylové i nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic dosahuje se dobré zpracovatelnosti, dále velmi nízké navlhavosti a praktické netoxičnosti i nerozpustnosti ve vodě.

Adiční produkty se připravují reakcí glycidyléterů difenolů nebo polyfenolických sloučenin nebo nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolů (např. A či F), hydrochinonu, rezorcinu a podobně, s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 při středním obsahu karboxylových skupin 1,80 až 2,10. Při adici se obvykle používá molární poměr epoxidové sloučeniny ku polymerní mastné kyselině nebo nízkomolekulárnímu karboxylovému polymeru 1,9 až 5 : 1. Smísením adičních produktů s alkylestery kyseliny akrylové se získají kapalně epoxidové elastomery o viskozitě 3 až 20 Pa.s/25 °C. Vulkanizací těchto elastomerů po přimíchání nízkomolekulární epoxidové pryskyřice vzniká obvykle epoxidový kaučuk o tažnosti 10 až 500 %, mezi pevností v tahu 1 až 40 MPa a povrchové tvrdosti 20 až 95 ° Shore A. Pokud se použije směs alkylesterů kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové s polyoly, s výhodou obsahující minimálně 30 hm % alkylesterů kyseliny akrylové, vzniká obvykle kapalně epoxidový elastomer o viskozitě 5 až 35 Pa.s / 25 °C a epoxidový kaučuk o tažnosti 10 až 350 %, mezi pevností v tahu 2 až 40 MPa a povrchové tvrdosti 25 až 95 ° Shore A.

Při přípravě kapalných elastomerů pro epoxidový kaučuk dle vynálezu se vychází z esterů kyseliny akrylové s alkoholy o střední molekulové hmotnosti 80 až 250, zejména o metyl-, etyl-, propyl-, butyl-, hexylestery, a z esterů kyseliny akrylové s polyoly o

materiály, kovovými dráty, pramenci, stříhaným textilem, nebo lze směs elastomeru s vulkanizátorem nanášet na skelný, grafitový, uhlíkatý, kovový nebo jiný textil, případně i ve formě roztoku nebo emulzí. Změnou druhů a podílů plniv lze ovlivnit mechanické i elektrické vlastnosti (pevnost, otěr, povrchový odpor) a zpracovatelnost (viskozita, tixotropie). Množstvím vulkanizátoru lze ovlivnit plnitelnost a mechanické i elektrické vlastnosti získaného kaučuku. Optimální podíl je třeba u každého plniva i vulkanizátoru zjistit individuálně. Plněním se mírně sníží rychlost růstu izolované trhliny, rychlost tvarového zotavení může být snížena i zvýšena.

Příklad 1

Připraví se adukt reakcí 1 molu dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 574 se 2 moly epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A o střední molekulové hmotnosti 384. Reakce se provádí 2 hodiny při 150 °C v inertní atmosféře, zakatalýzy 0,15 hm. % navážky siřičitanu sodného. 100 g tohoto aduktu se smísí s 25 g n-butyl-akrylátu. Po homogenizaci se získá elastomer s obsahem 0,110 ekviv./100 g epoxidových a 0,351 ekviv./100 g akrylátových skupin. Viskozita je 6,2 Pa.s/25 °C. K získané kompozici se přidá zvolené množství nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 380 a viskozitě 12,9 Pa.s/25 °C. Po zhomogenizování byl získaný elastomer vulkanizován různým množstvím dietylentiáminu při laboratorní teplotě. Výsledky uvádí následující tabulka:

+ g	pevnost v tahu (MPa)	1 x S x H		1,6 x S x H		
		tažnost (%)	povrchová tvrdost (°Shore A)	pevnost v tahu (MPa)	tažnost (%)	povrchová tvrdost (°Shore A)
12,5	1	95	48	0,3	302	25
25	1,5	98	57	0,5	252	31
37,5	5,2	110	72	1,1	213	40
50	10,1	66	95	1,5	191	43

Příklad 2

Připraví se adukt reakcí 1 molu karboxylového polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 1 500 se 4,5 moly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F o střední molekulové hmotnosti 381. Reakce se uskutečňuje při 156 °C za katalýzy 0,11 % siřičitanu sodného. Potom se zhomogenizuje 100 g aduktu, 6,5 g oktyl-akrylátu, 45 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi diánu o střední molekulové hmotnosti 395 a 1 g železitého okrového pigmentu. Získaný elastomer má viskozitu 14,8 Pa.s/25 °C, obsah epoxidových skupin 0,32 mol/100 g a akrylových skupin 0,023 mol/100 g. Po vulkanizaci trimetylhexametylendiaminem v množství odpovídajícím hodnotě součinu $1,1 \times S \times H$ se získá epoxidový kaučuk mající pevnost v tahu 36 MPa a tažnost 43 %.

Příklad 3

Připraví se adukt reakcí 1 molu karboxylového kopolymeru butadienu s 10 % akrylonitrilu o střední molekulové hmotnosti 3 500 s 1,9 molu bisglycidyléteru hydrochinonu při 135 °C během 4,5 hodin za přítomnosti 0,08 % siřičitanu sodného. Pak se zhomogenizuje 100 g aduktu, 40 g etylakrylátu, 30 g bisglycidyléteru bisfenolu F, 0,5 g trikresolu a 17 g mikromletého grafitu. Přidá se 41 g izoforondiaminu, důkladně promíchá a nechá vulkanizovat. Získaný kaučuk má pevnost v tahu 27 MPa a tažnost 117 %.

Příklad 4

Smíchá se 100 g aduktu z příkladu 1 s 25 g etylakrylátu, 5 g nízkoviskozní epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 371 a 8 g dipropylentriaminu a nechá se zvulkanizovat. Získaný epoxidový kaučuk má pevnost v tahu 1 MPa, tažnost 306 % a povrchovou tvrdost 30 °Shore A.

Příklad 5

Připraví se adukt reakcí 1 molu dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 615 se 3 moly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 382. Reakce se provádí 3 hodiny při 155 °C za katalýzy 0,07 % benzyldiethylaminu. 100 g tohoto aduktu se smísí se 40 g esteru kyseliny akrylové s polyetylenglykolem o střední molekulové hmotnosti 600, 18 g etylakrylátu a 10 g bisglycidyléteru bisfenolu A. Po homogenizaci se

získá elastomer o viskozitě 27 Pa.s/25 °C, mající obsah epoxidových skupin 0,156 mol/100 g a akrylových skupin 0,174 mol/100 g. 100 g elastomeru se smísí se 74 g polyaminoamidu připraveného reakcí 2 molů trimetylhexametylendiaminu s 1 molem dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 598. Vulkanizace se katalyzuje přídavkem 2,5 g chelátu kyseliny borité a salicylové. Získá se kaučuk o tažnosti 241 %, pevnosti v tahu 3 MPa a tvrdosti 40 °Shore A.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Epoxidový kaučuk na bázi kapalných epoxidových elastomerů
připravitelný vulkanizací směsí

100 hmot. dílů adičního produktu reakcí epoxidových sloučenin
o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 s polymerními
mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylo-
vými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4000,
3 až 60 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové o střední mole-
kulové hmotnosti 80 až 250 nebo směsí alkylesterů kyseliny
akrylové a esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední
molekulové hmotnosti 100 až 1 000 a
1 až 60 hmot. dílů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o
střední molekulové hmotnosti 220 až 500
polyaminy o střední molekulové hmotnosti 60 až 500 v množství
odpovídajícím 80 až 200 % teorie, vztaženo na obsah epoxidových
a akrylových skupin.